

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel CUZIN

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. P. M.

Première thèse

**Polymérisation stéréospécifique
du méthyl-2-pentadiène-1, 3 trans et du méthyl-4-pentadiène-1, 3
Influence des substituants sur la réactivité des dioléfines
et la microstructure des polymères**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 13 juin 1968 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs G. CHAMPETIER .. *Président*
P. SIGWALT.....
M. G. LEFEBVRE } *Examineurs*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554033_0017

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel CUZIN

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. P. M.

Première thèse

**Polymérisation stéréospécifique
du méthyl-2-pentadiène-1, 3 trans et du méthyl-4-pentadiène-1, 3
Influence des substituants sur la réactivité des dioléfines
et la microstructure des polymères**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 13 juin 1968 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs G. CHAMPETIER .. *Président*

P. SIGWALT.....
M. G. LEFEBVRE } *Examineurs*

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

le grade de docteur ès-Sciences

par

Daniel CUZIN

Licencié ès Sciences

Ingénieur E.N.S.P.M.

Première Thèse

POLYMERISATION STEREOSPECIFIQUE DU METHYL-2-PENTADIENE-1,3 TRANS
ET DU METHYL-4-PENTADIENE-1,3 ; INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SUR
LA REACTIVITE DES DIOLEFINES ET LA MICROSTRUCTURE DES POLYMERES.

Soutenue le 13 Juin 1968 devant la Commission d'Examen

MM. les Professeurs G. CHAMPETIER Président

P. SIGWALT

G. LEFEBVRE Examineurs

La présente recherche a été poursuivie dans les laboratoires de l'Institut Français du Pétrole.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER qui a bien voulu présider ce jury, pour la confiance qu'il m'a témoigné en acceptant la responsabilité de cette thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à son élaboration, ainsi qu'à Monsieur le Professeurs P. SIGWALT qui a bien voulu accepter de faire partie du jury.

Je remercie très vivement l'Institut Français du Pétrole qui a mis à ma disposition les moyens matériels nécessaires pour réaliser ce travail.

J'adresse à Monsieur G. LEFEBVRE, Maître de Recherches à l'Institut Français du Pétrole, l'expression de ma vive gratitude pour l'intérêt constant qu'il a manifesté pour cette étude et la part qu'il a prise à son élaboration.

Que Monsieur Y. CHAUVIN trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance : sa compétence, ses conseils et ses encouragements ont permis, à tous les stades de ce travail, d'en surmonter les difficultés et d'arriver à son élaboration finale.

Je remercie enfin les ingénieurs, techniciens et administratifs des différents services, et plus particulièrement Messieurs J.P. ARLIE et J.C. ROUSSEL du département de Physique, et tous mes camarades de travail dont l'aide et les judicieux conseils m'ont toujours été des plus précieux.

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
1. <u>INTRODUCTION</u>	1
1-1. Stéréorégularité des polymères	1
1-2. Polymérisation cationique	6
1-3. Polymérisation anionique coordonnée	11
1-4. Polymérisation anionique	16
1-5. Etude bibliographique de la polymérisation des méthylpentadiènes	21
2. <u>OBTENTION DES MONOMERES</u>	25
2-1. Synthèses par déshydratation d'alcools	25
2-2. Préparation du méthyl-2-pentadiène-1,3 trans par décomposition du diméthyl-2,4-sulfolène-3.	28
2-3. Préparation du méthyl-4-pentadiène-1,3	29
2-4. Isomérisation des méthylpentadiènes	30
2-5. Analyse physique des monomères	31
3. <u>POLYMERISATION</u>	35
3-1. Polymérisation cationique	35
3-2. Polymérisation anionique coordonnée	43
3-3. Polymérisation anionique	49

	<u>Pages</u>
4. <u>ETUDE PHYSIQUE DES POLYMERES</u>	57
4-1. Masses moléculaires	57
4-2. Microstructures	61
4-3. Etude des transitions de phase à l'état solide : cristallinité	70
4-4. Propriétés physiques des poly(méthylpentadiènes)	71
5. <u>DISCUSSION</u>	73
5-1. Polymérisation ionique sans modification de la conformation du monomère	73
5-2. Polymérisation anionique avec modification de la conformation du monomère	82
5-3. Polymérisation anionique coordonnée "Ziegler-Natta" (modification de la conformation du diène et régularité dans le mode d'ouverture de la double liaison)	85
5-4. Conclusion	89
6. <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	93
6-1. Synthèse des monomères	93
6-2. Purification des solvants, des monomères et des autres réactifs	94
6-3. Techniques utilisées	96
6-4. Traitement des polymères	99
6-5. Dosages et analyses	99
● <u>ABBREVIATIONS</u>	103
● <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	105

1. INTRODUCTION

On s'est proposé l'étude de la polymérisation du méthyl-2-pentadiène-1,3 et du méthyl-4-pentadiène-1,3 sous son double aspect :

- réactivité comparée à celle des autres diènes antérieurement décrits, vis-à-vis des amorceurs agissant par les mécanismes cationique, anionique coordonné et anionique.

- isolement de structures nouvelles.

Avant la description des résultats obtenus, nous rappellerons les notions de stéréorégularité chez les mono-oléfines et les diènes conjugués, ainsi que les aspects mécanistiques de leur polymérisation, notions auxquelles nous aurons fréquemment recours par la suite.

1-1. STEREOREGULARITE DES POLYMERES

Il existe deux types de stéréorégularité chez les polymères suivant qu'ils sont issus d'une mono-oléfine ou d'une dioléfine.

Dans le cas des mono-oléfines, cette régularité concerne la conformation du carbone asymétrique, ce qui conduit à la notion de tacticité (1) (2) (3) :

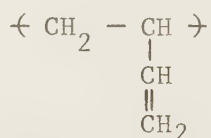
- un polymère est "isotactique" si, pour un observateur se déplaçant le long de la chaîne, les mêmes groupements latéraux se présentent toujours du même côté.

- un polymère est "syndiotactique" si, pour le même observateur, les groupements latéraux se présentent alternativement, et d'une façon régulière à droite et à gauche.

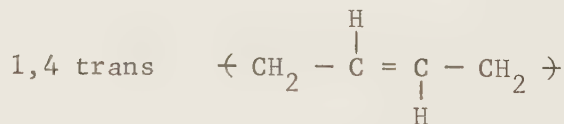
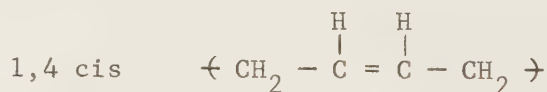
- un polymère est "atactique" si les groupes latéraux sont répartis de façon quelconque par rapport à l'axe de la chaîne.

Dans le cas des dioléfines conjuguées, l'existence d'une double liaison dans l'unité monomère provoque l'apparition d'isométrie géométrique cis-trans : le butadiène peut donner lieu par ouverture de l'une de ses doubles liaisons à quatre unités monomères différentes :

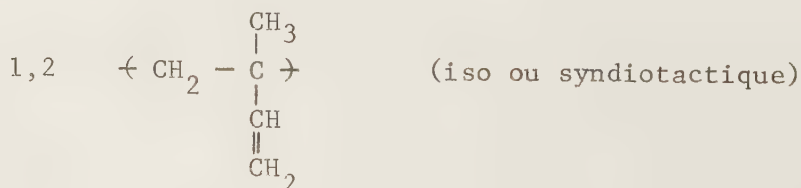
- polybutadiène-1,2 qui peut être iso- ou syndiotactique selon la configuration du carbone porteur du groupe vinyle :

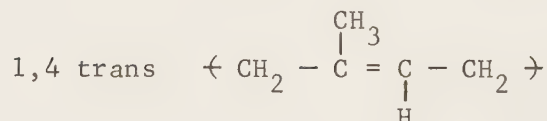
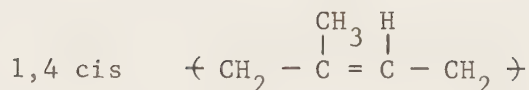
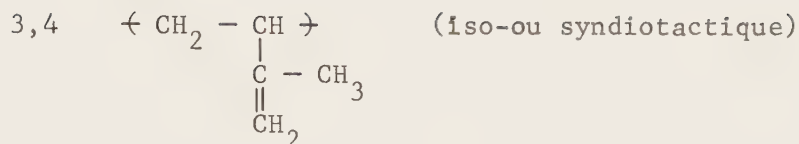


- polybutadiène-1,4 cis ou trans selon la position des hydrogènes portés par la double liaison :

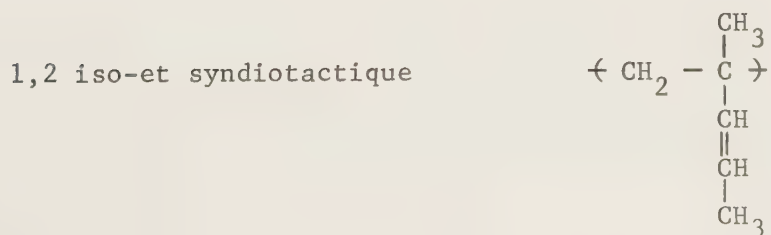
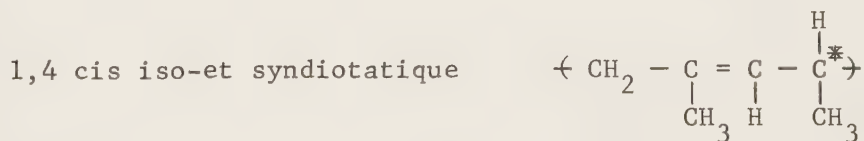


Pour le polyisoprène la présence du groupe méthyle permet de prévoir l'existence théorique d'un nombre plus grand de formes :

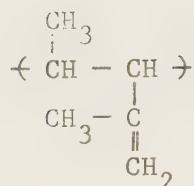




Les butadiènes substitués en bout de chaîne offrent un cas particulièrement intéressant de stéréorégularité puisque, polymérisés en 1,4, ils présentent à la fois l'isomérisie cis-trans due à la présence de la double liaison dans l'unité monomère et la possibilité de donner naissance à des polymères "tactiques" grâce à la présence d'un atome de carbone asymétrique ; à ce groupe se rattache le méthyl-2-pentadiène-1,3 qui fait l'objet de notre étude : les structures des différentes unités monomères obtenues à partir de ce diène sont les suivantes (le carbone asymétrique est marqué par un astérisque) :



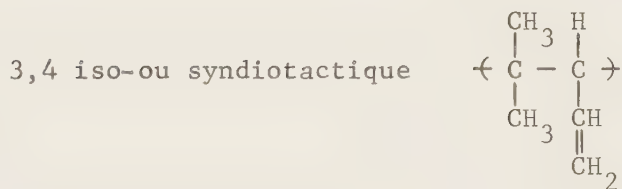
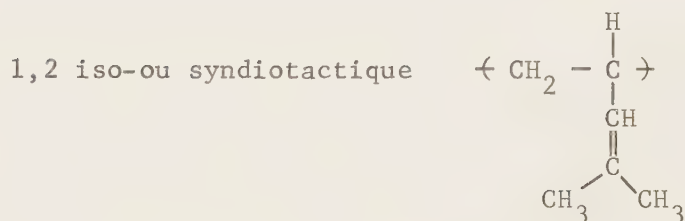
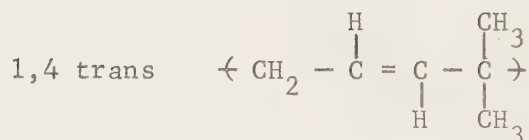
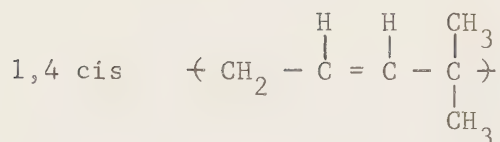
3,4 iso-et syndiotactique



En tenant compte du fait que la double liaison des groupes latéraux de la forme 1,2 peut être en configuration cis ou trans, il y a dix structures possibles ; cette complexité peut cependant être réduite si on utilise un seul des deux isomères ce qui est notre cas puisque tous les essais ont été faits avec le méthyl-2-pentadiène-1,3 trans. Les polymères à enchaînement 1,4, même s'ils ont une structure régulièrement cis ou trans, ne seront cristallins que si la conformation des carbones asymétriques est régulière.

Expérimentalement, une telle stéréorégularité a été mise en évidence par G. Natta et ses collaborateurs, avec le pentadiène-1,3 dont on connaît les polymères 1,4 cis isotactique et syndiotactique, et 1,4 trans isotactique (4) (5) (6). Une caractéristique intéressante des polymères contenant des carbones asymétriques est de donner naissance, dans certaines conditions, à des macromolécules optiquement actives. Natta a fait la synthèse de différents polymères présentant une activité optique, en particulier le poly-pentadiène-1,3 (6) (7) (8) (9) ; il est à remarquer que cette synthèse nécessite l'emploi d'un catalyseur lui-même optiquement actif : en effet, dans la polymérisation stéréospécifique de monomères conduisant à la formation d'un carbone asymétrique, la synthèse asymétrique est limitée aux unités monomères de chaque macromolécule prise séparément : il n'y a pas d'activité optique à cause de la compensation externe due à la présence en proportions égales de macromolécules énantiomorphes.

Il n'y a pas de possibilité d'isomérisation de ce type avec le méthyl-4-pentadiène-1,3 où le quatrième carbone de la chaîne porte deux groupes méthyles ; les structures des différentes unités monomères possibles à partir de ce diène sont les suivantes :



Les formes 1,2 et 3,4 du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) et la forme 3,4 du poly(méthyl-4-pentadiène-1,3) sont peu probables à cause de l'encombrement stérique ; les formes les plus probables seront les formes 1,4 pour le premier polymère, les formes 1,2 et 1,4 pour le second.

Très peu de travaux ont été faits sur la polymérisation des méthylpentadiènes ; il était donc intéressant dans cette étude de ne pas se limiter à un seul type de catalyseur ; c'est pourquoi nous avons abordé les différents cas de polymérisation ionique : cationique, anionique coordonnée (catalyseurs "Ziegler-Natta") et anionique dans lesquelles l'ion conjugué peut exercer une influence sur le mode d'ouverture de la double liaison. Nous rappelons dans les pages qui suivent les principales caractéristiques de ces polymérisations. Signalons pour mémoire la polymérisation radicalaire qui, bien qu'actuellement encore la plus employée industriellement ne conduit pas en elle-même à des polymères stéréoréguliers.

1-2. POLYMERISATION CATIONIQUE

Les amorceurs cationiques sont des accepteurs d'électrons (acides de Brönsted et acides de Lewis) (10). Ils ne conduisent à la formation de polymères stéréoréguliers que dans un nombre très limité de cas ; on peut trouver deux causes à cet état de fait :

- la faible influence qu'exerce en général l'ion conjugué sur le mode d'ouverture de la double liaison,

- les réactions très diverses qui sollicitent le carbocation au cours de la réaction de polyaddition. Ces réactions sont de quatre types :

a/ L'élimination d'un proton :



le proton pouvant se recombinaer avec l'ion conjugué (destruction du centre de croissance) ou s'additionner sur une molécule de monomère (transfert de chaîne). Cette réaction devient prépondérante à température élevée et est souvent en grande partie responsable de la formation de faibles masses moléculaires.

b/ La captation d'un ion hydrure par le carbocation :

Cette captation se fera au détriment :

- du monomère ; elle conduit alors à un transfert de chaîne :



- du polymère ; elle conduit à un branchement :



L'ordre de stabilité relative des carbocations étant approximativement :



le polymère qui, par nature contient plus de substitutions que le monomère, sera souvent plus réactif que ce monomère vis-à-vis des carbocations en croissance : les réactions de branchement, de cyclisation et de réticulation seront donc fréquentes en amorçage cationique. Il existe néanmoins un certain nombre de cas de formation de polymères stéréoréguliers de masse moléculaire élevée. Ce sont :

1. Les polymères d'oléfines- α .

Les monomères qui conduisent directement (isobutène) (10) ou indirectement (méthyl-3-butène-1) (11) :



à la formation de carbones quaternaires porteurs de deux substituants identiques ne posent pas de problème de sélectivité dans le mode d'ouverture de la double liaison ni d'instabilité de l'espèce en croissance puisque chaque addition reforme un carbocation tertiaire.

2. Les polymères d'éthers vinyliques.

Tel n'est cependant pas le cas des éthers vinyliques qui sont néanmoins susceptibles de former, en milieu homogène, des polymères cristallins isotactiques (12 à 16). La constance dans le mode d'ouverture de la double liaison est attribuée à l'orientation définie de l'unité monomère entrante par la forte complexation de l'atome d'oxygène de l'éther sur l'ion conjugué métallique. Les polymères isotactiques les plus cristallins sont

obtenus à basse température (-80°C) à l'aide de catalyseurs d'acidité relativement faible : étherate de trifluorure de bore dans lequel le caractère acide de BF_3 est atténué par la complexation avec une molécule d'éther, ou mieux, les halogénures d'alkylaluminium : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ et $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Br}_2$.

Sous l'effet des acides de Lewis (chlorure d'aluminium, chlorure d'étain ...) additionnés d'un co-catalyseur, le butadiène (17 à 20) et l'isoprène (21) (22) ne conduisent pas à la formation de macromolécules linéaires de masse moléculaire élevée. On n'obtient en général que des polymères poudreux, amorphes, ne contenant qu'une partie de l'insaturation théoriquement attendue (cyclisation) et dont une fraction seulement est soluble (rétification). Un certain nombre de résultats sont reportés dans le tableau I.

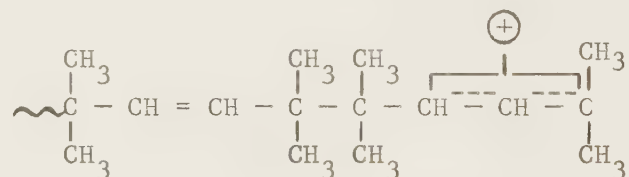
TABLEAU I

Monomère	Catalyseur	temp. $^{\circ}\text{C}$	Structure du polymère				
			insaturation	1,4 cis %	1,4 trans %	1,2 %	3,4 %
Butadiène	SnCl_4 dans CHCl_3	30	35,9 %	0	79	21	0
Butadiène	AlCl_3 dans EtBr	-30	17,2 %	0	72	28	0
Isoprène	SnCl_4 dans CHCl_3	-45	82,3 %	0	88,8	6,1	5,1
Isoprène	AlCl_3 dans EtBr	-78	50 %	0	93,1	3,2	3,7

(les microstructures représentent les pourcentages par rapport à l'insaturation).

Dans la partie soluble et non cyclisée, l'enchaînement 1,4 trans est prédominant, le reste étant constitué d'unités 1,2 et 3,4. Les masses moléculaires sont faibles (1000 à 5000) et indépendantes de la température de polymérisation de + 30 à -80°C ce qui signifie probablement que la réaction d'élimination de proton ne joue qu'un rôle mineur par rapport aux autres types de réaction du carbocation.

Il faut noter la constance de la configuration "trans" dans l'enchaînement 1,4, à l'exclusion de toute forme "cis". Cette configuration "trans" se retrouve dans le seul cas actuellement connu de polymérisation stéréospécifique d'un diène par amorçage cationique, celle du diméthyl-2,5-hexadiène-2,4 dont le polymère est cristallin et de masse moléculaire élevée (23) :



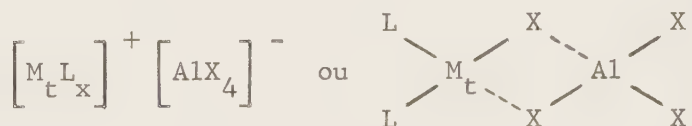
Ce comportement particulier est attribuable à la structure du carbocation allylique formé après chaque nouvelle addition de monomère, structure qui fera l'objet d'une discussion comparée à celle des autres diènes. D'autre part, la présence de substituants identiques sur les carbones quaternaires ne pose pas de problème de stéréochimie d'ouverture de la double liaison, cas identique à l'isobutène.

Nous verrons que le méthyl-2-pentadiène-1,3 "trans" présente une réactivité comparable à celle des éthers vinyliques et un mode d'enchaînement identique à celui du diméthyl-2,5-hexadiène-2,4.

1-3. POLYMERISATION ANIONIQUE COORDINEE

Le contrôle de la stéréochimie de la réaction de propagation des polymérisations n'a pris son essor qu'avec la découverte des catalyseurs dits de "Ziegler-Natta" (1) (24) (25). L'élément essentiel de ce type d'amorceur est un métal de transition à un degré d'oxydation et à un nombre de coordination précis, ce composé pouvant parfois assurer seul la propagation de la polymérisation, mais étant le plus souvent considérablement activé par la présence d'un composé organique d'un élément très électro-positif dont le rôle peut être triple :

- celui d'un agent réducteur destiné à amener le sel du métal de transition au degré d'oxydation convenable ;
- celui d'un agent d'alkylation destiné à former la première liaison carbone-métal sur laquelle se fera l'insertion du monomère ;
- celui d'un acide de Lewis destiné, soit à créer une charge positive sur l'atome de métal de transition, soit à permettre la formation d'un complexe bimétallique ponté, globalement électro-déficient. Ce sont fréquemment les dérivés organo-aluminiques qui assurent ce triple rôle avec le plus d'efficacité, et dans ce cas le complexe d'association pourra s'écrire :



où : M_t représente le métal de transition,
 L des coordinats divers,
 X des anions (carbanions, halogénures).

L'étape primaire de la réaction d'ouverture d'une double liaison est la coordination mutuelle de l'oléfine (au moyen de ses électrons π) et de l'atome métallique (au moyen de ses orbitales "d" videntes).

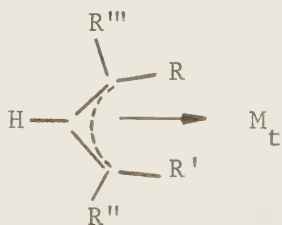
L'insertion sera caractérisée par la stéréochimie d'ouverture et le mécanisme de propagation.

a/ La stéréochimie de l'ouverture est contrôlée .

- soit par un effet de surface : l'oléfine coordonnée au métal s'oriente préférentiellement en fonction de la position des anions et des coordinats environnants. Tel est le cas de la formation des polyoléfines- α isotactiques sur les variétés lamellaires de TiCl_3 (α , γ ou δ) (26) ou de VCl_3 (27) ;

- soit par une interaction monomère-monomère : l'effet stérique de la dernière unité entrée oblige l'unité entrante à se placer en position opposée (à condition d'opérer à température suffisamment basse pour empêcher la rotation de la dernière unité autour du centre actif). Tel est le cas de la formation des polyoléfines- α syndiotactiques sur des catalyseurs homogènes (28) ;

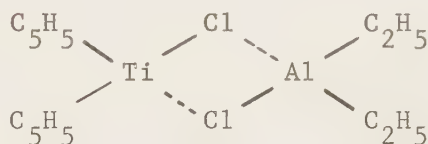
- soit (dans le cas des diènes conjugués uniquement) par fixation simultanée dans un même plan de trois atomes de carbone et de leurs substituants par une symétrisation due au métal de transition (formation d'un complexe π -allylique) :



la position relative des substituants R dépendant de leurs effets stériques et inductifs ainsi que de l'environnement de l'atome métallique.

b/ On admet en général que l'élément moteur de la propagation est un anion (eu égard au caractère électro-positif des métaux), l'ion conjugué étant le métal de transition lui-même. L'élément moteur de propagation est

souvent celui qui assure le contrôle stéréochimique de l'ouverture, mais il arrive (cas de catalyse hétérogène) que les éléments qui assurent ces deux fonctions soient distincts ; il est possible de déposer sur la surface cristalline d'halogénures insolubles, inactifs en eux-mêmes, des espèces catalytiques solubles qui, une fois chimisorbées, assureront la formation de polyoléfines isotactiques. Tel est le cas, par exemple, du complexe dicyclopentadiényl-titane-chlorodiéthylaluminium chimisorbé sur du chlorure de cobalt anhydre (29).



o Polymérisation des diènes conjugués

Contrairement à ce qui a lieu dans le cas des oléfines- α , le mode d'ouverture du système de doubles liaisons conjuguées peut être contrôlé par chacun des trois effets que nous avons rappelé. Le butadiène, par exemple, polymérisera en 1,4 cis sous l'effet de catalyseurs homogènes (complexes du cobalt) (30) ou hétérogènes (TiI_4) (31). De même, les butadiènes substitués en position "4" comme le pipérylène conduisent à des polymères iso- et syndiotactiques sous l'effet de catalyseurs solubles (tétrabutylate de titane, complexes du cobalt) (4) (32), ou insolubles (VCl_3) (5). De plus, la réactivité anionique d'une dioléfine est souvent supérieure à celle d'une monooléfine.

La polymérisation anionique coordonnée stéréorégulière du butadiène est donc très générale et peut être catalysée par pratiquement tous les métaux de transition (mis à part le groupe du manganèse) activés ou non par des composés organo-aluminiques. Les halogénures de π -allyl nickel seuls catalysent la formation des différentes formes stériques du polybutadiène, apportant une preuve de la nature allylique des espèces actives de la propagation de chaîne en milieu homogène.

Nous rappellerons le comportement des systèmes catalytiques les plus classiques qui figurent par ailleurs dans le tableau II.

Les structures des polymères obtenus à l'aide de systèmes à base de titane dépendent :

- de l'anion associé : dans le cas du butadiène, par exemple, le taux d'enchaînement 1,4 cis croît dans l'ordre $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$; l'anion alkoxy (catalyseur soluble) ne conduisant qu'à l'enchaînement 1,2 (31) (33) (34).

- de la variété cristalline : les variétés lamellaires de TiCl_3 (α , γ , δ) donnent du polyisoprène 1,4 trans (35) ; la variété linéaire (β) (utilisée directement ou obtenue par réduction "in situ" de TiCl_4 par AlR_3) du polyisoprène 1,4 cis (36).

- de la nature et des proportions du composé de l'aluminium.

- de la dioléfine considérée : l'alkoxyde de titane donne naissance à du polyisoprène 3,4 (34) et à du poly(pentadiène-1,3) 1,4 cis isotactique (4).

Le comportement du vanadium est moins variable :

- si le composé contient un halogène on obtient la plupart du temps un enchaînement 1,4 trans, quel que soit le diène (dans le cas des butadiènes substitués en position "4", le polymère est isotactique) (5), (37).

- si le composé ne contient pas d'halogène, le polymère est la plupart du temps constitué d'enchaînements 1,2 (38).

Dans les catalyseurs au cobalt la présence d'un halogène favorise la forme 1,4 cis (30) (32) ; l'absence d'halogène dans le catalyseur et la

TABLEAU II

Système catalytique	Structure des polymères		
	polybutadiène	polyisoprène	polypentadiène-1,3
$\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$ ($\text{Al/Ti} = 1$) $\text{TiCl}_3 \beta + \text{AlR}_2\text{Cl}$ (hétérogène)	1,4 cis + 1,4 trans (33)	1,4 cis (36)	
$\text{TiI}_4 + \text{AlR}_3$ (hétérogène)	1,4 cis (31)		
$\text{Cl}_3 (\alpha, \gamma, \delta) + \text{AlR}_3$ (hétérogène)	1,4 trans (35)	1,4 trans (35)	
$\text{Ti(OR)}_4 + \text{AlR}_3$ (homogène)	1,2 (34)	3,4 atactique (34)	1,4 cis isotactique (4)
VCl_3 (ou VOCl_3 ou VCl_4) + AlR_3 (hétérogène)	1,4 trans (37)	1,4 trans (37)	1,4 trans isotactique (5)
$\text{V(Ac)}_3 + \text{AlR}_3$ (homogène)	1,2 syndiotactique (38)		
Co(Ac)_2 (ou Co(Ac)_3) + AlEt_2Cl (ou $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$) (homogène)	1,4 cis (30.a)	1,4 cis (+ 3,4) (30.b)	1,4 cis syndio. (milieu aromatique) (32)
$\text{Co(Ac)}_3 + \text{AlR}_3$ (homogène)	1,2 syndiotactique (40)		1,2 syndio. (milieu aliphatique) (39)
$\text{Cr(Ac)}_3 + \text{AlR}_3$ (homogène)	1,2 (41)	1,2 + 3,4 (cyclisé) (42)	

présence de substituants sur les carbones médians de la dioléfine favorisent au contraire les enchaînements 1,2 ou 3,4. Il faut noter le comportement très particulier du pipérylène dont le mode d'enchaînement est lié à la nature du solvant : 1,4 cis syndiotactique en milieu aromatique (32) et 1,2 syndiotactique en milieu aliphatique (39).

La très grande sensibilité des métaux de transition aux multiples effets de l'environnement a, jusqu'à présent, empêché toute possibilité de généralisation ; on observera néanmoins que, mis à part les butadiènes substitués en "4", la présence dans le milieu d'un halogène (qui a pour effet d'augmenter le caractère ionique du composé) favorise l'enchaînement 1,4 ; son absence (donnant un caractère plus covalent) favorise les formes 1,2 et 3,4.

1-4. POLYMERISATION ANIONIQUE

Les polymérisations anioniques peuvent être amorcées par les métaux alcalins ou alcalino-terreux (par transfert d'un électron du métal au monomère et doublement de l'ion radical ainsi formé en un dianion), ou au moyen de leurs dérivés organiques "vrais" (43 à 46). La propagation se fait par insertion du monomère dans la liaison métal-carbone.

Eu égard à l'ordre de stabilité des carbanions :

allylique $\gg$ primaire $>$ secondaire $>$ tertiaire
(et autres structures résonantes)

- seules les dioléfines conjuguées et les oléfines activées engendreront des carbanions suffisamment stables pour conduire à des polymères de masse moléculaire élevée ;

- le polymère qui, par nature, contient plus de substitutions et moins de doubles liaisons que le monomère, sera, la plupart du temps très

stable vis-à-vis des carbanions en croissance (on se trouve dans une situation inverse de celle des polymérisations cationiques). Si le solvant ne contient pas d'hydrogènes par trop "acides" la polymérisation se propagera sans transfert ni rupture de chaîne jusqu'à épuisement du monomère ("polymères vivants") (47), chaque molécule d'amorceur donnant naissance à une chaîne ; la masse moléculaire moyenne en nombre est donc égale au rapport des concentrations du monomère et de l'amorceur.

Contrairement à un polymère obtenu par voie cationique, un polymère obtenu par voie anionique ne contiendra donc ni cyclisation, ni rétifcation, ni branchement, et la stéréochimie de l'ouverture de la double liaison ne sera modifiée par aucune réaction de transfert.

● Contrôle du mode d'ouverture de la double liaison

Dans le tableau III, on a fait figurer les microstructures des polybutadiènes obtenus par divers métaux alcalins dans le pentane d'une part et le tétrahydrofuranne de l'autre, et dans le tableau IV, celles des polyisoprènes obtenus dans des conditions identiques.

On voit que dans le milieu très solvatant qu'est le tétrahydrofuranne, tous les métaux alcalins conduisent à des microstructures semblables, ce qui laisse supposer que, la liaison carbone-métal y étant totalement ionisée, l'ion conjugué n'exerce pratiquement pas d'influence sur le mode d'ouverture.

Par contre en milieu pentane, on constate des différences notables entre les polymères obtenus par les divers métaux alcalins, l'écart relatif aux polymères obtenus en milieu solvatant étant le plus grand dans le cas du lithium. Le contrôle du mode d'ouverture va dans le sens des rayons ioniques décroissants ; il va de pair avec la facilité avec laquelle l'ion peut être solvaté.

TABLEAU III

Structure des polybutadiènes

Solvant	Métal	Microstructure		
		1,4 cis %	1,4 trans %	1,2 %
Pentane	Li	35	52	13
	Na	10	25	65
	K	15	40	45
Tétrahydrofuranne	Li	0	4	96
	Na	0	9	91
	K	0	18	82

TABLEAU IV

Structure des polyisoprènes

Solvant	Métal	Microstructure			
		1,4 cis %	1,4 trans %	1,2 %	3,4 %
Pentane	Li	94	—	—	6
	Na	—	43	6	51
Tétrahydrofuranne	Li	—	—	26	74
	Na	—	—	18	82

L'utilisation des seuls organo-lithiens en tant qu'amorceurs permet par conséquent, par la variation du solvant, d'explorer l'influence des degrés extrêmes de covalence et d'ionicité de la liaison métal-carbone sur le mode d'enchaînement des polydiènes (48). C'est pourquoi nous avons limité l'étude de la polymérisation anionique des méthylpentadiènes à l'utilisation du n-butyl-lithium.

● Polymérisation des dioléfinés par les organo-lithiens

a/ Association des organo-lithiens

En milieu hydrocarboné ne comportant pas d'hydrogènes mobiles, les organo-lithiens sont stables à température modérée, bien qu'ils montrent une certaine tendance à libérer de l'hydruure de lithium. Ils sont associés, le degré d'association étant d'autant plus élevé que l'encombrement du radical hydrocarboné est plus faible : le n-butyl-lithium se trouve sous forme d'hexamères alors que les macromolécules en croissance (polybutadiényl-, polyisoprényl-lithium) sont associées par paire (48) (49).

En milieu solvatant, les organo-lithiens peuvent être totalement dissociés : c'est le cas dans le tétrahydrofuranne (50) ; ils sont cependant moins stables et provoquent la coupure des éthers.

b/ Amorçage et propagation des chaînes

Seules les espèces dissociées sont susceptibles d'additionner des molécules de monomère. La première addition est en général plus lente que les suivantes ; la courbe d'avancement en fonction du temps présente une allure sigmoïde, la position du point d'inflexion étant liée à la nature du monomère et à celle de l'organo-lithien utilisé ; la forme de la courbe traduit la superposition des réactions d'amorçage (première addition) et de propagation.

L'amorçage suit en général un ordre un pour le monomère ; l'ordre par rapport à l'amorceur varie selon la nature du monomère ; il est de $\frac{1}{6}$

pour le styrène (ceci correspond à l'association normale d'ordre 6 du n-butyl lithium), et de 0,7 pour l'isoprène (dans ce cas l'amorceur est moins associé qu'avec le styrène). La réaction est auto-catalytique, la formation des organo-lithiens polymères conduisant généralement à une dissociation de l'amorceur.

La propagation suit également un ordre un pour le monomère et un ordre inférieur ou égal à $\frac{1}{2}$ pour les organo-lithiens en croissance, ce qui traduit un degré d'association au moins égal à deux pour les macromolécules (49) (51).

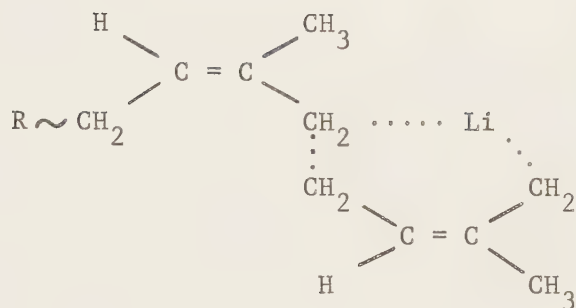
A des concentrations élevées en amorceur, il faut tenir compte de l'association des chaînes en croissance avec l'amorceur.

L'existence d'une association est également démontrée par des mesures viscosimétriques : les polymères "vivants" ont une viscosité élevée par rapport aux chaînes désactivées ; un calcul basé sur cette différence montre une association de deux (50).

En milieu solvatant, les organo-lithiens sont entièrement dissociés : la cinétique d'amorçage et de propagation s'en trouve simplifiée : l'ordre de la réaction est de un pour le monomère et les organo-lithiens. La vitesse globale est considérablement augmentée, la concentration beaucoup plus élevée en organo-lithiens dissociés compensant l'activité plus faible des espèces actives solvatées (50).

c/ Stéréospécificité

La microstructure du polyisoprène obtenu par amorçage par le n-butyl-lithium a une teneur en motif 1,4 cis supérieure à 90 %. Pour en rendre compte, un schéma réactionnel mettant en jeu un complexe cyclique à six atomes a été proposé (52) :



Ce schéma ne présente pas une grande généralité puisque seul l'isoprène donne un polymère à teneur élevée en motifs 1,4 cis ; le polybutadiène contient des proportions équivalentes de motifs 1,4 cis et 1,4 trans (53) ; quant au poly(pentadiène-1,3) et au poly(diméthyl-2,3-butadiène-1,3) ils sont essentiellement 1,4 trans (81).

La stéréorégularité des polydiènes obtenus à l'aide du lithium et des organo-lithiens est attribuée au caractère covalent de la liaison carbone-lithium et à l'association monomère-ion conjugué ; tout ce qui empêchera cette association modifiera la microstructure du polymère : éthers, amines, alcoolates de lithium, halogénures et même un excès d'organo-lithien. Il est évident que la nature du monomère lui-même, en particulier les influences stériques et électroniques des substituants, jouera un rôle sur la stéréospécificité.

1-5. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA POLYMERISATION DES METHYLPENTADIENES

La polymérisation stéréospécifique des méthyl-2-pentadiène-1,3 et méthyl-4-pentadiène-1,3 n'a pas encore fait l'objet de nombreuses études ; plusieurs brevets font état de la copolymérisation du méthyl-2-pentadiène-1,3 avec divers monomères (styrène, éther vinylique, acrylonitrile, butadiène, cyclopentadiène) par des catalyseurs cationiques. Le brevet général pris par la compagnie américaine Goodrich sur la polymérisation de l'isoprène inclus la polymérisation stéréospécifique du méthyl-2-pentadiène-1,3 dans ses

revendications. D'autres brevets décrivent la polymérisation cationique du mélange des méthylpentadiènes (70 parties de $M_2P_{13}^*$, 30 parties de $M_4P_{13}^*$) par le chlorure d'aluminium dans un solvant chloré, ou par le trifluorure de bore dans l'éthylène liquide ; on peut citer également la copolymérisation d'un mélange des méthylpentadiènes et de cyclopentadiène par le chlorure d'aluminium dans le chloroforme à -100°C ; les produits vulcanisés sont caoutchoutiques. Toujours avec le chlorure d'aluminium, mais dans le chlorure de méthyle à -25°C , on peut copolymériser le M_2P_{13} avec un éther vinylique : la réaction est terminée en quelques minutes.

Les catalyseurs de Ziegler-Natta ($\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ pyridine} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{VCl}_3 + \text{Al}(\text{Et})_3$ et $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{isobutyl})_3$) ont été utilisés récemment (brevets British Petroleum, 1964) pour polymériser le mélange des méthylpentadiènes ; dans ce cas, nos propres essais montrent que la polymérisation n'est due qu'à l'activité cationique des composants du catalyseur.

Livshits et Korobova ont utilisé le lithium métallique et le n-butyl-lithium pour amorcer la polymérisation du M_2P_{13} (68) ; la méthode utilisée pour la synthèse du monomère permet de penser que les auteurs ont travaillé avec un mélange des deux diènes ; la microstructure du polymère n'a pas été étudiée. Ils ont également polymérisé le M_4P_{13} par les métaux alcalins, le butyl-lithium et les radicaux libres (69) ; la nature du métal alcalin n'affecte pas la structure du polyméthyl-4-pentadiène-1,3 qui contient de 11,5 à 13,5 % d'unités 1,2. En présence de n-butyl-lithium, le pourcentage d'unités 1,2 diminue de 34 à 11,7 % en passant de l'isopropyl éther au tétrahydrofuranne. En solvant hydrocarboné les polymères contiennent 13,5 % d'unités 1,2. Il est à noter que, contrairement au cas du butadiène et de l'isoprène, l'augmentation de basicité du solvant n'a pas pour effet d'augmenter le pourcentage d'addition 1,2 dans le polymère.

* Par souci de brièveté, nous emploierons souvent dans le texte les abréviations M_2P_{13} pour méthyl-2-pentadiène-1,3 et M_4P_{13} pour méthyl-4-pentadiène-1,3

Dans un article paru alors que notre propre étude était en cours, Porri et Galazzi décrivent la synthèse du poly(méthyl-4-pentadiène-1,3) 1,2 isotactique par différents systèmes catalytiques anioniques coordonnés : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{VCl}_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \alpha \text{TiCl}_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$. Comme nous l'avons nous-mêmes mis en évidence l'amorçage par le tétrabutylate de titane en présence de triéthylaluminium conduit au polymère 1,2 amorphe. Les systèmes catalytiques à base de cobalt ou de chrome sont inactifs ainsi que le système homogène $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{V}(\text{acétylacétonate})_3$ (70).

Le faible volume des travaux réalisés pour l'étude de la polymérisation de ces deux dioléfines, malgré l'intérêt potentiel des nouvelles structures macromoléculaires auxquelles elles peuvent conduire, peut s'expliquer par la difficulté de les obtenir au laboratoire : dans le chapitre qui suit nous exposons les méthodes utilisées pour les synthétiser.

2. OBTENTION DES MONOMERES

Une des difficultés de notre étude résidait dans le fait qu'aucun des deux monomères n'est un produit commercialisé : il a donc fallu en faire la synthèse avec tous les aléas que cela comporte, au point de vue de la pureté des produits obtenus ; on sait en effet que celle-ci a une importance capitale en polymérisation, surtout avec les catalyseurs du type Ziegler-Natta. En outre le $M_{2P_{13}}$ et le $M_{4P_{13}}$ ont des propriétés physiques très voisines, comme on peut le voir dans le tableau ci-dessous (54) :

Diène	Eb. 760 mn.	d_{20}	nd_{20}	nd_{25}	nd_{30}
Me-2 C ₅ ⁼⁼ cis	76°C	0,719	1,446	1,443	1,440
Me-2 C ₅ ⁼⁼ trans	76°C	0,719	1,446	1,443	1,440
Me-4 C ₅ ⁼⁼	76,3°C	0,719	1,451	1,448	1,445

La très faible différence des points d'ébullition, l'absence de cristallisation à basse température et la similitude des autres propriétés rendent très difficile la séparation des diènes par des moyens purement physiques et toute synthèse conduisant à un mélange de $M_{2P_{13}}$ et de $M_{4P_{13}}$ est à rejeter, du moins pour la préparation du $M_{2P_{13}}$: nous verrons en effet qu'il est possible de séparer assez facilement le $M_{4P_{13}}$ du mélange.

2-1. SYNTHESES PAR DESHYDRATATION D'ALCOOLS

Dupont et ses collaborateurs (55 à 57) ont étudié la déshydratation d'un certain nombre d'alcools insaturés ou de diols par différents

agents déshydratants (iode, acide bromhydrique, bromhydrate d'aniline) : le méthyl-2-pentène-1-ol-4, le méthyl-2-pentène-2-ol-4 et le méthyl-2-pentène-3-ol-2 se déshydratent sélectivement en méthyl-2-pentadiène-1,3 : le produit obtenu est, selon les auteurs, un mélange des isomères cis et trans, caractérisé par son spectre Raman. Par contre, la déshydratation du méthyl-4-pentène-1-ol-4 et du méthyl-2-pentane-diol-2,4 conduit au mélange $M_2^P_{13}$ et $M_4^P_{13}$. Notons que les moyens physiques mis en oeuvre pour caractériser les produits obligent à faire quelques réserves sur les résultats.

La déshydratation du méthoxy-4-méthyl-4-pentanol-2 par l'acide paratoluène sulfonique en présence de phénol conduit, selon Haken (62), à la formation de $M_2^P_{13}$ trans pur ; en fait le produit que nous avons obtenu dans les conditions préconisées par l'auteur est, comme dans les autres synthèses à partir d'hexène-diols, le mélange des deux diènes dans les proportions suivantes :

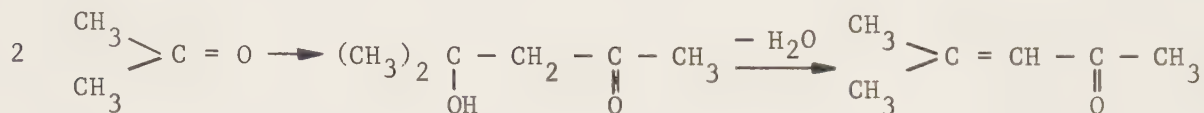
- . méthyl-2-pentadiène-1,3 trans = 59 %
- . méthyl-4-pentadiène-1,3 = 41 %

Cette synthèse, inapplicable à la préparation du $M_2^P_{13}$ trans pur pour la polymérisation, permet comme nous le verrons ci-après de faire la synthèse du $M_4^P_{13}$ avec une très bonne pureté.

Le méthyl-2-pentène-2-ol-4, qui d'après les résultats de Dupont se déshydrate sélectivement en $M_2^P_{13}$, pourrait constituer un point de départ intéressant : on peut en effet l'obtenir sélectivement, avec un bon rendement, par réduction de l'oxyde de mésityle par $AlLiH_4$ dans l'éther éthylique, en excluant au cours de la réaction tout traitement acide qui favoriserait l'isomérisation de l'alcool (58) :

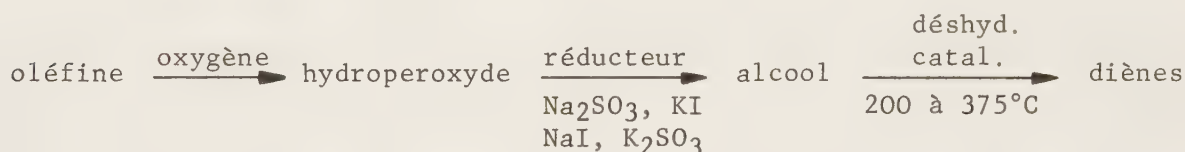


On sait que l'oxyde de mésityle est accessible à partir de l'acétone en condensant deux molécules d'acétone en présence d'une solution de soude dans l'éther :

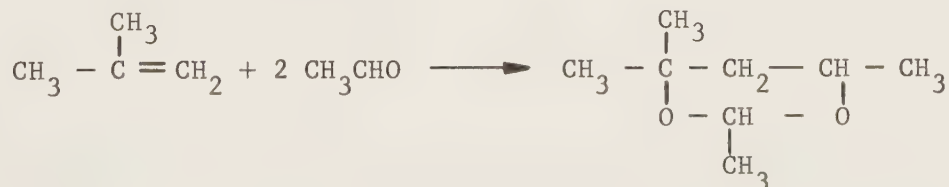


on a donc là un moyen d'accès au diène à partir d'une matière première facilement accessible.

Un autre procédé pouvant être envisagé au stade industriel met en oeuvre, comme produit de départ, le propylène : celui-ci peut être dimérisé facilement en méthylpentènes, qui sont ensuite oxydés en hydroperoxydes, réduits en alcools et transformés en diènes par déshydratation catalytique (59), (60) :



La réaction de Prins appliquée à l'isobutène et à l'acétaldéhyde permet d'obtenir le mélange méthyl-2-pentadiène-1,3 et méthyl-4-pentadiène-1,3 en plus de méthylpenténols isomères, en décomposant le tétraméthyl-2,4,4,6-dioxanne-1,3 formé intermédiairement (61) :



2-2. PREPARATION DU METHYL-2-PENTADIENE-1,3 TRANS PAR DECOMPOSITION
DU DIMETHYL-2,4-SULFOLENE-3

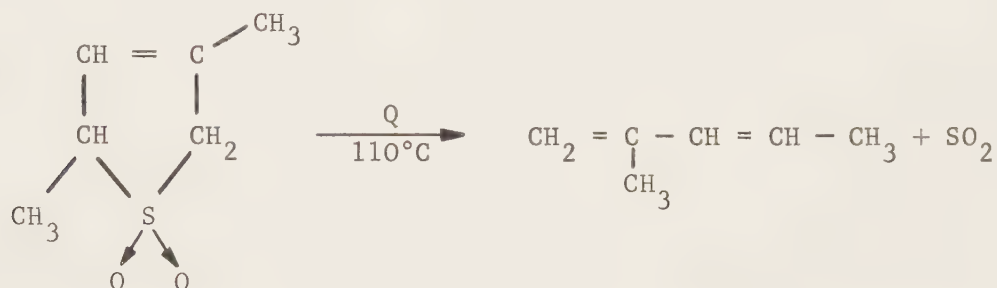
On sait que les dioléfines réagissent facilement avec SO_2 pour donner des composés d'addition, les sulfones ou sulfolènes, intermédiaires dans la préparation des sulfolanes. Ces sulfones sont en général des corps solides, cristallisables, ce qui permet de les obtenir très pures ; comme elles possèdent par ailleurs la propriété de se décomposer par simple chauffage en régénérant le diène de départ, elles offrent un moyen commode et souvent utilisé pour obtenir des dioléfines d'une très haute pureté ; de plus, dans le cas où le diène peut exister sous deux formes (cis ou trans), la décomposition donne sélectivement l'isomère trans.

La sulfone du méthyl-2-pentadiène-1,3(dihydro-2,5-diméthyl-2,4-thiophène-dioxyde-1,1) est connue depuis longtemps. Backer, Strating et Kool (63) en décrivent la synthèse et donnent le point de fusion de 39,5-40°C. Gummit, Ardis et Fick (64) ont étudié la décomposition thermique d'un certain nombre de méthyl-sulfolènes, et donnent les constantes de vitesse de dissociation à différentes températures.

Nous donnons ci-dessous les points de fusion d'un certain nombre de sulfones de dioléfines courantes :

Diène	Point de fusion de la sulfone correspondante °C
butadiène	64,5 - 65,0
isoprène	63,0 - 63,5
pipérylène	liquide à température ambiante
méthyl-2-pentadiène-1,3	40,4 - 41,0
méthyl-4-pentadiène-1,3	30,5 - 31
diméthyl-2,3-butadiène-1,3	135 - 136

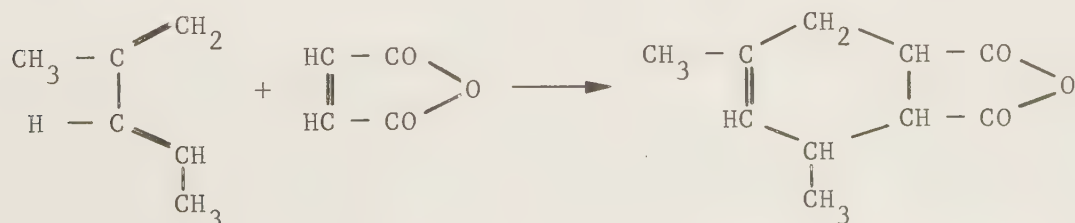
Pour obtenir le méthyl-2-pentadiène-1,3 trans, nous avons décomposé thermiquement le diméthyl-2,4-sulfolène-3. Le produit commercial (Aldrich Chemicals), coloré en brun par un stabilisant et des impuretés diverses est recristallisé en continu à partir d'une solution dans le n-pentane (voir partie expérimentale). On obtient une poudre cristalline blanche qui se décompose vers 110°C pour redonner le diène en libérant SO₂ :



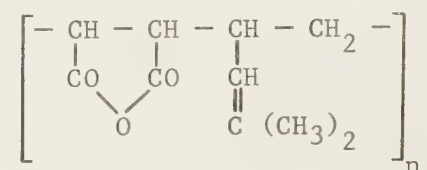
Quand la décomposition est faite à partir de la sulfone recristallisée, la pureté en M₂P₁₃ est en général supérieure à 99 % ; si l'on décompose la sulfone brute, on obtient des quantités non négligeables (jusqu'à 9 %) de M₄P₁₃ : on peut penser que les impuretés présentes dans la sulfone catalysent l'isomérisation du diène au cours de la décomposition ; néanmoins dans tous les cas, la somme des deux isomères représente plus de 99 % du total.

2-3. PREPARATION DU METHYL-4-PENTADIENE-1,3

On a vu que la déshydratation du méthoxy-4-méthyl-4-pentanol-2 conduit à un mélange contenant 60 % de M₂P₁₃ et 40 % de M₄P₁₃. Bachman et Goebel (65) ont montré que seul le M₂P₁₃ trans donne un produit d'addition avec l'anhydride maléique.



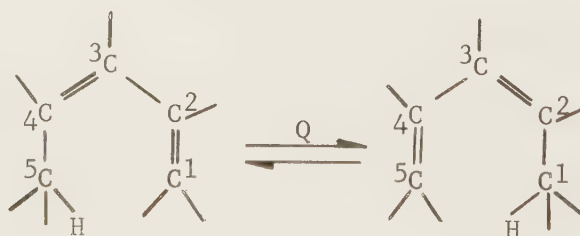
alors que le M_4P_{13} donne un produit de copolymérisation :



en opérant en présence d'hydroquinone à 40°C en solution dans le dioxanne, la réaction de copolymérisation n'a pas lieu. Il suffit donc de séparer le M_4P_{13} n'ayant pas réagi du produit d'addition du M_2P_{13} avec l'anhydride maléique ce qui peut être fait simplement par entraînement à la vapeur d'eau. Cette méthode décrite plus en détail dans la partie expérimentale nous a permis d'obtenir le M_4P_{13} pratiquement exempt de M_2P_{13} .

2-4. ISOMERISATION DES METHYLPENTADIENES

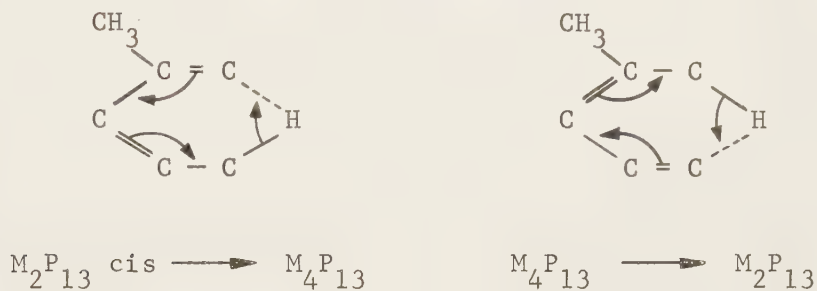
L'existence de deux doubles liaisons conjuguées sur une chaîne comportant cinq atomes de carbone permet d'envisager la possibilité d'isomérisation par déplacement des doubles liaisons : Wolinski et coll. (66) ont effectivement mis en évidence le réarrangement thermique réversible des diènes 1,3 selon l'équation :



et l'ont étudié dans le cas des méthylpentadiènes en injectant les diènes à haute température (320 à 450°C) dans un appareil de chromatographie en phase vapeur ; en injectant du M_4P_{13} pur, il y a formation de M_2P_{13} cis et trans en quantités variables selon la température. Par contre, même à 450°C, le

M_2P_{13} trans reste stable et on ne décèle que des traces (inférieures à 1 %) de produits de réarrangement ; quel que soit le diène de départ, une petite quantité de M_2P_{13} trans est toujours produite, probablement par lente isomérisation cis-trans du M_2P_{13} cis.

Un schéma réactionnel mettant en jeu un état de transition comportant six atomes a été proposé : les cinq atomes de carbone sont dans un plan et l'atome d'hydrogène migrant, au-dessus ou en-dessous de ce plan :



En utilisant la même méthode chromatographique, nous avons pu nous-mêmes mettre en évidence l'isomérisation thermique du M_4P_{13} .

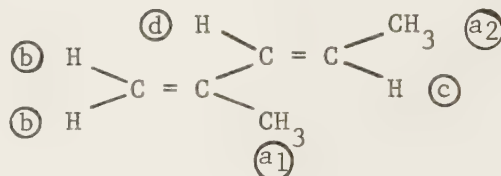
Frey et Ellis (67) ont montré que le M_2P_{13} trans pouvait s'isomériser en M_2P_{13} cis sous l'influence d'un rayonnement ultra-violet en présence d'acétophénone et ont étudié plus particulièrement l'isomérisation thermique du M_2P_{13} cis en M_4P_{13} .

Nous verrons en étudiant la polymérisation anionique du M_2P_{13} trans que l'isomérisation M_2P_{13} trans $\longrightarrow$ M_4P_{13} peut se produire sous l'influence de métaux alcalins ou de leurs dérivés organiques.

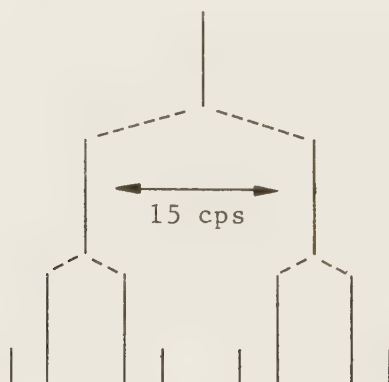
2-5. ANALYSE PHYSIQUE DES MONOMERES

La pureté des monomères a été déterminée par chromatographie en phase vapeur. Les spectres infra-rouges du M_2P_{13} trans et du M_4P_{13} sont

identiques aux spectres de référence donnés dans la littérature. Les spectres de résonance magnétique nucléaire (figures 1 et 2) permettent également l'identification des monomères et sont facilement interprétables : pour le M_2P_{13} , les protons a des groupes méthyles donnent deux signaux vers 1,7 ppm :



un singulet pour les protons a_1 et un doublet pour les protons a_2 qui subissent l'influence du proton c. A 4,7 ppm, les deux protons b équivalents donnent un seul signal. Les protons c et d sont responsables de l'ensemble des raies entre 5 et 6 ppm :



le proton c subit, d'une part l'influence du proton d, d'autre part celle des protons a_2 : d provoque le dédoublement de la raie de c en un doublet dont la constante de couplage $J = 15$ cps est caractéristique des doubles liaisons trans et les protons a_2 transforment les deux raies de ce doublet en deux quadruplets : la figure observée sur le spectre est donc au total un multiplet comportant huit raies (schéma ci-dessus). Enfin, le proton d qui ne subit que l'interaction de c donne un doublet dont la constante de couplage est également de 15 cps.

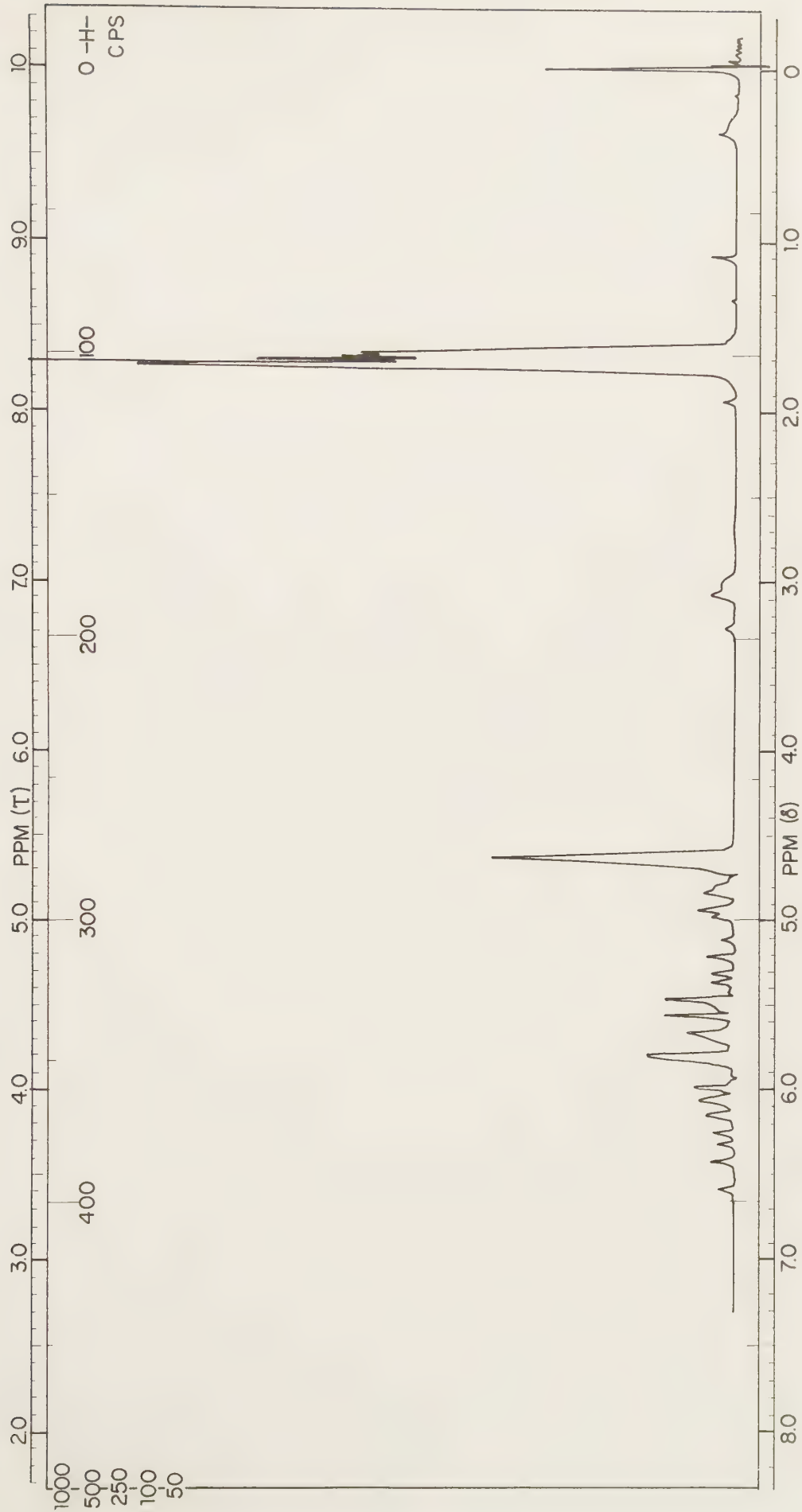
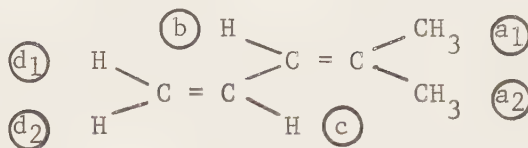


Figure 1 - Spectre de R.M.N. du méthyl-2-pentadiène-1,3 trans.

Dans le cas du M_4P_{13} , les protons a_1 et a_2 des deux groupes méthyles sont



tous équivalents et donnent une seule raie à 1,7 ppm. Les protons d_1 et d_2 sont dédoublés par le proton c avec les constantes de couplage suivantes : $J_{d_1c} = 15$ cps (couplage trans), $J_{d_2c} = 10$ cps (couplage cis) et donnent un massif d'absorption complexe entre 4,6 et 5 ppm ; entre 5,5 et 5,7 ppm, on a un doublet dû au proton b , dédoublé par c . Enfin, le proton c donne un multiplet comportant théoriquement huit raies qui se superposent partiellement et dont l'origine est, d'une part le couplage avec d_1 ($J_{cd_1} = 15$ cps), et d_2 ($J_{cd_2} = 10$ cps), d'autre part, le couplage avec b .

3. POLYMERISATION

Dans ce chapitre nous allons exposer les principaux résultats que nous avons obtenus dans le domaine de la polymérisation cationique, anionique coordinée et anionique du méthyl-2-pentadiène-1,3 et du méthyl-4-pentadiène-1,3. Des essais de polymérisation radicalaire que nous avons faits en appliquant une recette utilisée pour la synthèse du caoutchouc synthétique SBR (amorçage par $K_2S_2O_8$) montrent que le M_2P_{13} trans ne polymérise pas radicalairement, du moins dans les conditions couramment employées.

3-1. POLYMERISATION CATIONIQUE

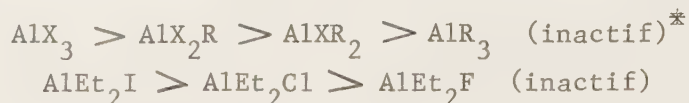
3-11. Amorçage de la polymérisation cationique du M_2P_{13} par les dérivés organo-aluminiques

Le méthyl-2-pentadiène-1,3 présente, vis-à-vis des amorceurs cationiques, une réactivité remarquable et un comportement assez différent de celui des autres diènes conjugués. La plupart des brevets antérieurs à notre étude qui en décrivent la polymérisation concernent l'amorçage par des composés acides (principalement acides de Lewis) présentant une activité cationique élevée. Avec des amorceurs très acides ($TiCl_4$, $AlBr_3$), nous avons obtenu des polymères plastiques légèrement élastiques, dont l'insaturation est faible (47 % avec $AlBr_3$, 72 % avec $TiCl_4$), mais qui sont solubles.

Par contre, en utilisant des amorceurs d'acidité plus faible, en particulier les dérivés organo-aluminiques, les polymères obtenus sont des solides caoutchoutiques, entièrement solubles et possédant une insaturation élevée (≥ 90 % déterminée par la méthode de la courbe intégrale du spectre RMN) ; ils contiennent en général plus de 90 % d'unités 1,4 trans et les

masses moléculaires sont beaucoup plus élevées que celles obtenues habituellement par amorçage cationique de la polymérisation du butadiène ou de l'isoprène ; toutes ces caractéristiques nous ont donc poussé à étudier particulièrement la polymérisation cationique du M_2P_{13} amorcée par les dérivés organo-aluminiques.

Avec les composés de l'aluminium, l'activité catalytique suit l'ordre de l'acidité de Lewis :



Le tableau VII montre les résultats obtenus avec différents amorceurs. Les composés les plus actifs (AlX_3 , AlX_2R) ne nécessitent pas la présence de co-catalyseurs ; par contre, les monohalogénures de dialkyl-aluminium n'agissent qu'en présence d'additifs générateurs de protons ou de carbocations : nous avons utilisé l'eau pour les essais réalisés à des températures supérieures à 0°C et le chlorure de tertibutyle ($tBuCl$) aux basses températures. La réaction est rapide à toute température (de l'ordre de quelques minutes).

La nécessité d'utiliser un co-catalyseur a été mise en évidence en suivant l'évolution de la viscosité du milieu réactionnel au cours de la polymérisation (essai 2, tableau VII) : le temps d'écoulement de la solution solvant-monomère est le même avant et après addition du chlorodiéthylaluminium ; en laissant la solution au repos pendant 22 heures en présence de $Al(C_2H_5)_2Cl$ seul, nous n'avons enregistré aucune variation de la viscosité ; par contre, dès l'addition d'une quantité d'eau (sous la forme d'une solution de benzène saturée), égale à 10 % en moles de la quantité de $Al(C_2H_5)_2Cl$, la viscosité du milieu réactionnel augmente rapidement ; comme le montre la figure 3, des additions successives d'eau provoquent de nouvelles augmentations du temps d'écoulement ; on constate également que la

* X représente un atome d'halogène.

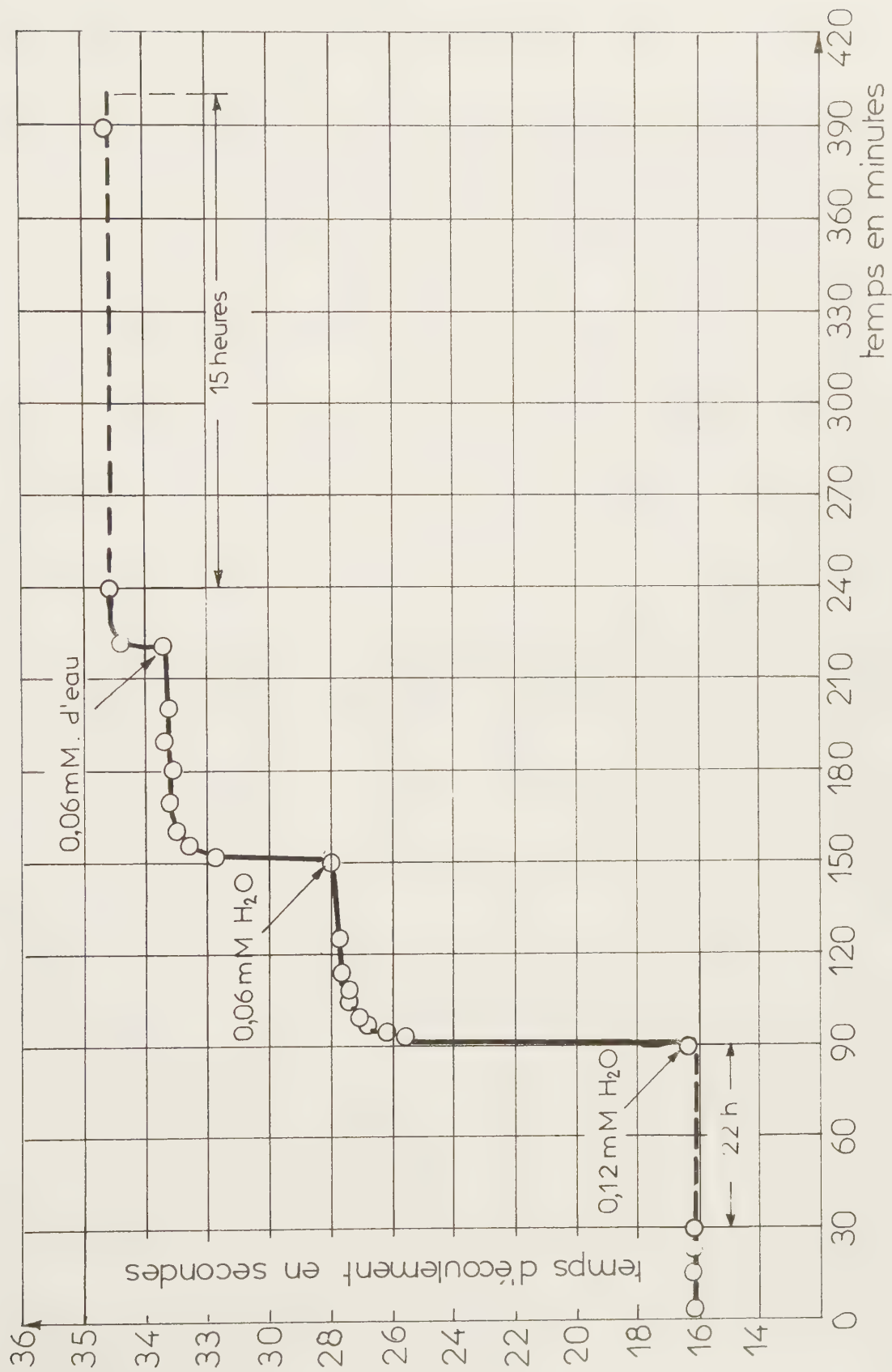


Fig.3. POLYMERISATION PAR $\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
VARIATION DE VISCOSITE DE LA SOLUTION PAR ADDITION D'EAU

vitesse, très élevée après chaque addition diminue rapidement pour s'annuler au bout d'environ 30 minutes : il y a donc disparition des centres actifs au cours de la réaction, mais ceux-ci peuvent être régénérés (ou d'autres centres créés) par une nouvelle addition d'eau.

3-12. Influence de la concentration de l'amorceur

Dans le tableau VIII sont rassemblés les résultats relatifs à l'influence de la quantité d'amorceur dans le cas de la polymérisation par $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$; nous avons fait varier, d'une part la quantité relative des deux constituants, d'autre part la concentration totale en maintenant constant le rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}}$.

Dans les essais 14, 15 et 16, l'addition d'eau a été faite en plusieurs fois, à une heure d'intervalle, chaque addition correspondant à 10 % de la quantité de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ pour les essais 14 et 15, à 17 % pour l'essai 16. Dans l'essai 17, l'eau est ajoutée en une seule fois sous forme d'une solution benzénique saturée : dans ce cas, la faible solubilité de l'eau dans le benzène à la température de l'expérience a nécessité l'utilisation d'une grande quantité de solvant.

Les résultats, illustrés par la figure 4, sont les suivants : le rendement en polymère croît avec le rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}}$ quand celui-ci est $\leq 0,2$; pour $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}} \geq 0,2$ il est pratiquement quantitatif. Il est à remarquer que pour $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}} = 2$, l'activité catalytique n'est pas supprimée : au contraire, on obtient avec un rendement de 100 % un polymère de masse moléculaire légèrement inférieure, mais dont l'insaturation n'est que de 70 %. Pour un rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}}$ constant, le rendement en polymère diminue en même temps que la concentration en aluminium (essais 18, 19 et 20). Toutes ces constatations sont en bon accord avec la supposition faite d'une désactivation rapide des espèces catalytiques mise en évidence par l'étude de la viscosité de la solution au cours de la polymérisation. On remarque en outre qu'une légère diminution

des masses moléculaires donc une augmentation du nombre des réactions de rupture accompagne un accroissement de la concentration en amorceur.

3-13. Influence de la température

Contrairement à ce qui a lieu dans la polymérisation de l'isoprène, un abaissement de température produit une augmentation remarquable des masses moléculaires du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) obtenu par amorçage cationique (tableau IX) : à température ambiante la viscosité intrinsèque mesurée à 30°C dans le benzène est de 0,30 dl.g⁻¹ ; à -80°C, on obtient $\eta = 0,70 \text{ dl.g}^{-1}$ ce qui correspond à une masse moléculaire $M_n = 67.000$, mesurée par osmométrie (l'augmentation apparente de rendement est due au fait que la précipitation du polymère dans le méthanol élimine les macromolécules de faibles masses, d'autant plus nombreuses que la température est plus élevée). En abaissant la température jusqu'à -130°C, nous avons pu obtenir un polymère dont la viscosité intrinsèque de 2,34 dl.g⁻¹ correspond à une masse $M_n = 430.000$. Dans ce polymère, seule la structure 1,4 trans est présente et l'insaturation est supérieure à 90 % : l'abaissement de température semble donc favoriser également la stéréorégularité ; le faible rendement observé est dû, soit à un ralentissement considérable de la vitesse de réaction à basse température, soit à un mauvais contrôle des conditions opératoires ; on trouvera dans la partie expérimentale (chapitre VI) la description des techniques utilisées pour cet essai.

La figure 5 montre qu'il existe une relation linéaire entre le logarithme de la viscosité intrinsèque et l'inverse de la température absolue : ceci résulte de la relation qui lie la vitesse globale de polymérisation au

rapport : $\frac{k_a \cdot k_p}{k_t}$

$$V = F \left[\frac{k_a \cdot k_p}{k_t} \right]$$

où k_a est la constante de vitesse d'amorçage, k_p la constante de vitesse de propagation et k_t la constante de vitesse de terminaison : la masse moléculaire, proportionnelle au rapport $\frac{k_p}{k_t}$, augmentera quand on diminue la

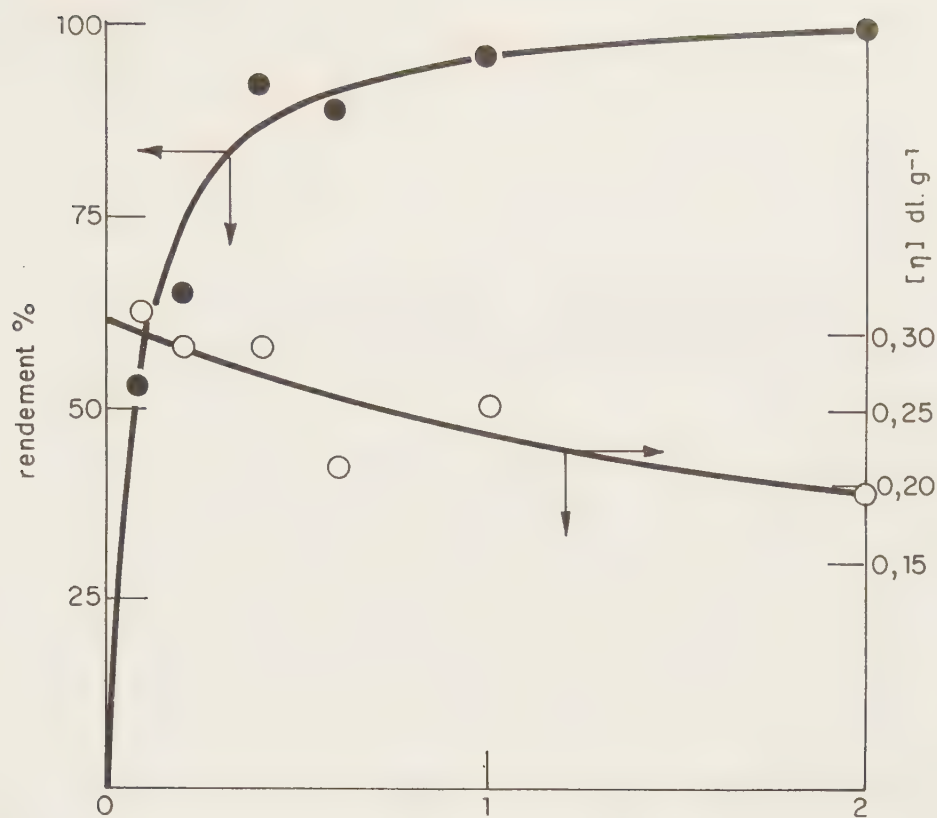


Figure 4 - Influence du rapport $\frac{H_2O}{Al}$ sur le rendement et la viscosité intrinsèque.

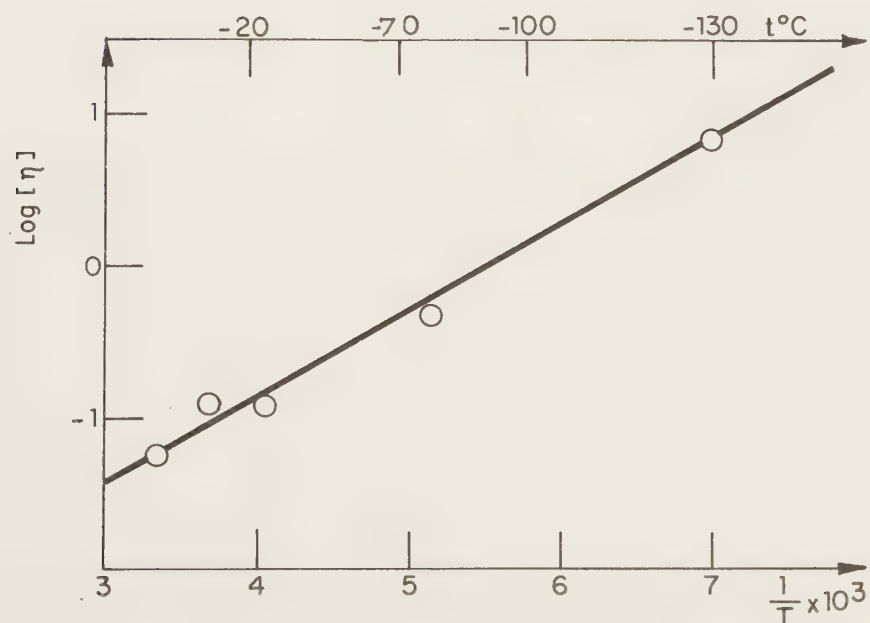


Figure 5 - Influence de la température sur la viscosité intrinsèque

température si $E_t > E_p$ où :

. E_t = énergie d'activation de la réaction de terminaison

. E_p = énergie d'activation de la réaction de propagation

Ceci n'est pas en désaccord avec le mécanisme supposé de la réaction : en milieu hydrocarboné, la propagation fait intervenir l'approche d'un ion et d'une molécule neutre dans un milieu de faible constante diélectrique et l'énergie d'activation est faible. Par contre, la réaction de terminaison se produit par réarrangement d'une paire d'ions et requiert une énergie d'activation non négligeable.

L'existence d'une relation linéaire entre la viscosité intrinsèque et l'inverse de la température implique qu'une telle relation existe aussi avec la masse moléculaire ; en effet en combinant les équations :

$$[\eta] = k M_n^\alpha$$

et

$$\text{Log } [\eta] = \frac{A}{T} + B$$

on obtient :

$$\text{Log } M_n = \frac{A'}{T} + B'$$

où A' et B' sont deux nouveaux paramètres différents de A et B , liés à k et α . Si l'on pose $M_n = K \frac{k_p}{k_t}$ avec :

$$k_p = a_p \cdot e^{-\frac{E_p}{RT}}$$

$$k_t = a_t \cdot e^{-\frac{E_t}{RT}}$$

on montre facilement que $A' = \frac{E_t - E_p}{R}$; la connaissance du coefficient α de la relation de Mark-Houwink permet de déterminer l'énergie d'activation E_{M_n} de la relation d'Arrhénius liant la masse moléculaire à la température.

Si nous prenons pour α la valeur 0,86 (déterminée en mesurant par osmométrie la masse moléculaire d'un certain nombre d'échantillons) on peut calculer $E_{M_n} = - (E_t - E_p) = - 1,2$ kcal/mole, valeur voisine de celle trouvée pour l'isobutène ($E_{M_n} = - 1,3$ kcal/mole).

3-14. Effets des additifs électro-donneurs

1. Ether

On sait que la complexation des amorceurs cationiques avec des composés riches en électrons diminue leur caractère acide : c'est le cas de l'éthérate de trifluorure de bore : $BF_3 (C_2H_5)_2O$, souvent utilisé comme amorceur de polymérisation cationique. Par ailleurs, Natta (12 à 16) a montré qu'on pouvait amorcer la polymérisation stéréospécifique des éthers vinyliques : $CH_2 = CH - O - R$ par les halogénures d'alkylaluminium, la stéréospécificité étant due à la complexation du monomère d'une façon stériquement définie sur le dérivé organo-aluminique : nous avons donc étudié la polymérisation cationique par le système $Al(C_2H_5)_2Cl + (CH_3)_3CCl$, du M_2P_{13} en présence d'éthers vinyliques d'une part, d'un éther non polymérisable -- le diéthyl-éther -- d'autre part.

Dans les deux cas, la présence d'éther inhibe la polymérisation du diène ; si on polymérise un mélange 50/50 en volume de M_2P_{13} et d'isobutyl-vinyl-éther, seul l'éther polymérise, le rendement et la viscosité intrinsèque du polymère obtenu étant nettement moins élevés que dans le cas de l'homopolymérisation de l'éther seul (tableau X, essais 24 et 26) ; il en est de même si l'on utilise un rapport volumique $\frac{M_2P_{13}}{\text{éther}}$ beaucoup plus élevé ($\frac{10}{1}$ dans l'essai 27). Le n-butyl-vinyl-éther a un comportement en tout point analogue (essais 28 et 29).

A $-80^\circ C$, en présence d'une quantité équimoléculaire de diéthyl-éther, la polymérisation du M_2P_{13} par $Al(C_2H_5)_2Cl + (CH_3)_3CCl$ n'a pas lieu (essai 30). Pour préciser l'influence de l'éther, il était intéressant de l'utiliser non plus en grand excès, mais à des concentrations du même ordre

que celle de l'amorceur : avec un rapport $\frac{\text{éther}}{\text{Al}} = 2$, aucune polymérisation n'a lieu ; si l'on diminue ce rapport en ajoutant AlEt_2Cl par petites quantités, la polymérisation s'amorce (ce qui se traduit par l'apparition d'une coloration jaune dans la solution et une augmentation de la viscosité) pour une quantité correspondant sensiblement à un rapport $\frac{\text{éther}}{\text{Al}} = \frac{1}{2}$, correspondant apparemment à la complexation de l'éther par deux molécules du composé organoaluminique.

2. (L)-Phényl-alanine

Les travaux de Natta et collaborateurs (6 à 9) ont montré qu'on pouvait obtenir des polymères optiquement actifs à partir de monomères cycliques optiquement inactifs par amorçage cationique à l'aide d'un halogénure ou d'un organohalogénure d'aluminium en présence d'un co-catalyseur optiquement actif : c'est le cas de la polymérisation du benzofuranne ou du naphthofuranne en présence de AlCl_3 ou de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ et de (D) ou (L)-phénylalanine.

Le M_2P_{13} , grâce à la présence du carbone asymétrique dans l'unité monomère, est, comme nous l'avons déjà remarqué, un monomère susceptible de conduire lui-aussi à des polymères optiquement actifs : cependant, les amorceurs cationiques ne conduisant pas avec ce monomère à une régularité de configuration des carbones asymétriques, il est peu probable que l'addition d'un co-catalyseur optiquement actif puisse conduire à un polymère qui le soit également : effectivement le poly (méthyl-2-pentadiène-1,3) obtenu par amorçage à l'aide du mélange $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ - (L) phényl-alanine ne montre aucune activité optique (essai 32, tableau X) : par contre sa viscosité intrinsèque élevée semble prouver que la (L) - phényl-alanine diminue sensiblement le caractère acide du dichloroéthylaluminium, ou se complexe avec les extrémités actives de façon telle que les réactions de ruptures de chaînes soient défavorisées par rapport à la réaction de propagation.

3-15. Polymérisation cationique du méthyl-4-pentadiène-1,3

Les essais comparatifs effectués avec le M_4P_{13} n'ont porté que sur l'amorçage de la polymérisation par $Al(C_2H_5)_2Cl + (CH_3)_3CCl$ dans les conditions conduisant aux meilleurs résultats avec le M_2P_{13} trans. Le rendement en polymère et les masses moléculaires sont beaucoup plus faibles qu'avec le M_2P_{13} et la microstructure est principalement formée d'unités 1,2 et 1,4 trans dans les proportions respectives de 75 % et 25 %. Les essais 46 et 47 (tableau XII) relatifs à la polymérisation de mélanges 50/50 en volumes des deux méthylpentadiènes montrent que, dans une large mesure, il y a copolymérisation, le rendement étant plus élevé à basse température ; les viscosités intrinsèques, surtout à température ambiante sont très faibles : $[\eta]$ copolymère = $0,09 \text{ dl.g}^{-1}$ alors que dans les mêmes conditions pour l'homopolymère du M_2P_{13} : $[\eta] \simeq 0,30 \text{ dl.g}^{-1}$. On remarquera que le rendement en poly(méthyl-4-pentadiène-1,3) est très sensiblement augmenté -- il passe de 6 à 38 % -- par l'addition au mélange réactionnel d'une petite quantité (1 % par rapport au M_4P_{13}) de M_2P_{13} , ce dernier conduisant à des espèces actives d'une stabilité plus grande. Inversement, le M_4P_{13} a une action néfaste sur la polymérisation cationique du M_2P_{13} trans puisque le copolymère obtenu à $-80^\circ C$ (essai 46) a une viscosité intrinsèque plus faible $[\eta] = 0,21 \text{ dl.g}^{-1}$ que celle de l'homopolymère correspondant $[\eta] = 0,70 \text{ dl.g}^{-1}$.

3-16. Comparaison avec l'isoprène et le pentadiène-1,3

Dans le tableau XI sont rassemblés les résultats relatifs à l'isoprène et au pentadiène-1,3. L'ordre d'activité des composés organo-aluminiques est le même qu'avec le M_2P_{13} , mais les rendements sont beaucoup plus faibles sauf dans le cas de $AlC_2H_5Cl_2$. Une partie du polymère, plus importante avec l'isoprène qu'avec le pentadiène-1,3 est insoluble ; la fraction soluble se présente sous forme de cire plus ou moins visqueuse de masse moléculaire peu élevée ($[\eta] < 0,15 \text{ dl.g}^{-1}$ dans le cas du pentadiène-1,3). Le M_2P_{13} se distingue donc nettement du pentadiène-1,3 et de l'isoprène en

polymérisation cationique, par des rendements et des masses moléculaires beaucoup plus élevés et par la solubilité totale des polymères obtenus.

3-2. POLYMERISATION ANIONIQUE COORDINEE

3-21. Systèmes catalytiques à base de composés du cobalt ou du vanadium

Nous avons passé en revue la plupart des systèmes catalytiques couramment utilisés pour la polymérisation stéréospécifique des autres dioléfinés : butadiène, isoprène, pentadiène-1,3, en vue de synthétiser les différentes formes stéréorégulières des poly(méthylpentadiènes).

On sait que les systèmes binaires : composé du cobalt (II)-halogénure de dialkylaluminium, polymérisent le butadiène en polymères 1,4 cis ; en employant un composé du cobalt soluble en milieu hydrocarboné ($\text{CoCl}_2 \cdot 2$ pyridines, $\text{Co}(\text{acétylacétonate})_2$), le rapport $\frac{\text{Co}}{\text{Al}}$ peut être très faible -- de l'ordre de $\frac{1}{500}$ -- sans que la stéréospécificité soit diminuée ; avec le pentadiène-1,3, ce système conduit au polymère 1,4 cis syndiotactique : il est donc capable d'ordonner la disposition des carbones asymétriques.

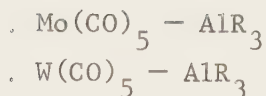
Dans le cas du M_2P_{13} , en utilisant le système $\text{CoCl}_2 \cdot 2$ pyridines- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ dans le benzène avec un rapport $\frac{\text{Co}}{\text{Al}} = \frac{1}{600}$, le polymère obtenu est identique à celui provenant d'un amorçage cationique : structure 1,4 trans atactique, rendement élevé, polymère soluble ; les résultats sont les mêmes en changeant les conditions -- rapport $\frac{\text{Co}}{\text{Al}}$ plus élevé : $\frac{1}{100}$ -- ou en ajoutant un composé électro-donneur capable de diminuer l'acidité du système catalytique : l'addition d'une quantité équimoléculaire d'éther diphenylique ne modifie pas la nature du polymère obtenu (essai 2, tableau XIII) ; contrairement à l'action de l'éther diéthylique vue précédemment, la polymérisation n'est pas inhibée, le rendement étant simplement diminué et la viscosité intrinsèque légèrement augmentée ; mais on remarquera que les éthers

ne sont pas les mêmes et surtout que la température est beaucoup plus élevée dans le deuxième cas. En utilisant le dichloroéthylaluminium en présence de thiophène, soit avec $\text{CoCl}_2 \cdot 2$ pyridines, soit avec $\text{Co}(\text{acétylacétonate})_2$ (essais 3 et 4, tableau XIII), on obtient de la même façon le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 trans atactique avec un rendement de 100 % ; on peut faire la même remarque que précédemment quant à l'utilisation d'un composé électro-donneur diminuant l'activité cationique du dérivé organo-aluminique.

Il semble vraisemblable de supposer que dans tous ces essais, seule l'acidité du composé organo-aluminique soit responsable de l'amorçage de la polymérisation. Nous avons vu que cette activité ne se manifeste qu'en présence d'un co-catalyseur générateur de protons ou de carbocations et l'on pouvait supposer qu'en l'absence d'un tel composé, l'activité spécifique du catalyseur anionique coordonné formé par le couple $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -composé du $\text{Co}(\text{II})$ ne serait pas perturbée : en fait, il a été prouvé dans le cas du butadiène (71 à 74) que ce système n'est lui-même actif qu'en présence de ces co-catalyseurs, parmi lesquels l'eau a fait l'objet d'études détaillées. Effectivement, dans un essai réalisé dans des conditions rigoureusement anhydres, où le solvant et le monomère étaient distillés sous vide, par condensation sur paroi froide directement dans le réacteur, après traitement déshydratant, nous n'avons observé aucune polymérisation avant d'ajouter au mélange $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{CoCl}_2 \cdot 2$ pyridines des traces d'eau introduites sous forme d'une solution benzénique saturée. En d'autres termes l'addition d'un composé du cobalt au système catalytique cationique $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ne modifie en rien les résultats de la polymérisation.

D'autres systèmes catalytiques du même type, montrant une sélectivité particulière dans la polymérisation stéréospécifique des autres dioléfines ont été également essayés :

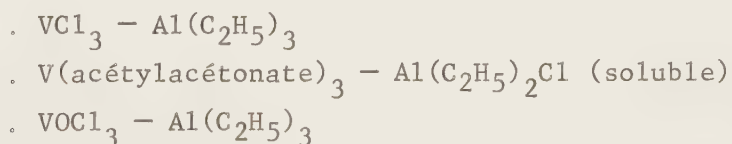
- $\text{CoCl}_2 \cdot 2$ pyridine - AlR_3 (polybutadiène 1,2 syndiotactique)
- $\text{Ni}(\text{acétylacétonate})_2 - \text{AlR}_3$ (polybutadiène 1,2 syndiotactique)
- $\text{Co}(\text{acétylacétonate})_2 - \text{AlR}_2\text{F}$



Tous se sont révélés inactifs pour la polymérisation du M_2P_{13} .

Les systèmes à base de cobalt sont également inactifs pour la polymérisation du M_4P_{13} : le polymère obtenu à l'aide de $\text{CoCl}_2 \cdot 2$ pyridines - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ (essai 3, tableau XVII) est identique à celui produit en l'absence de cobalt par amorçage cationique ; nos résultats confirment donc ceux de Porri et Gallazzi (70) dans leur étude sur la polymérisation du M_4P_{13} .

Un autre groupe de catalyseurs de Ziegler-Natta possédant une stéréospécificité élevée fait intervenir les composés du vanadium en présence de dérivés organo-aluminiques : ils conduisent en général à des polymères 1,4 trans pouvant, là encore, être distéréoréguliers si le diène de départ correspond à une unité monomère comportant un carbone asymétrique : c'est ainsi qu'avec $\text{VCl}_3 - \text{AlR}_3$ on peut obtenir le polypentadiène-1,3 1,4 trans isotactique (5). Dans le cas du M_2P_{13} , la polymérisation par les trois systèmes suivants :



conduit comme précédemment au polymère 1,4 trans atactique identique à celui obtenu par amorçage cationique, mais avec des rendements inférieurs. Là encore, il ne s'agit vraisemblablement pas de l'action spécifique du catalyseur agissant par un mécanisme anionique coordonné, qui se traduirait par une structure où les carbones asymétriques sont régulièrement disposés, mais simplement de l'activité cationique parasite du système catalytique : on remarque en effet que dans chacun d'eux un halogénure d'alkyl-aluminium est,

soit présent, soit susceptible de se former.

Dans le cas du M_4P_{13} nous n'avons obtenu, par $VCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ que des traces de polymère.

3-22. Systèmes catalytiques à base de titane

Parmi les catalyseurs que nous avons envisagés, seul le système tétrachlorure de titane-triisobutylaluminium donne des résultats positifs ; les mélanges $TiCl_4 - Al(iC_4H_9)_3$ (polybutadiène-1,4 cis) et $Ti(OC_4H_9)_4 - Al(iC_4H_9)_3$ (polypentadiène-1,3 1,4 cis isotactique) conduisent avec le M_2P_{13} à des oligomères huileux avec des rendements ne dépassant pas 20 % (tableau XIII).

Par contre le système $TiCl_4 - Al(iC_4H_9)_3$ permet la synthèse du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 cis, cristallin, présentant une régularité de configuration des atomes de carbone asymétriques. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XIV et on peut noter particulièrement les faits suivants :

1. Influence du rapport $\frac{Al}{Ti}$

Si $\frac{Al}{Ti} < 1$, l'excès du $TiCl_4$ libre provoque la polymérisation cationique du monomère en polymère 1,4 trans atactique (essai 26). Si $\frac{Al}{Ti} > 1$, le rendement et le taux d'unités 1,4 cis diminuent : plus encore que dans le cas de l'isoprène, le rapport $\frac{Al}{Ti}$ doit être maintenu dans des limites très strictes : $1 < \frac{Al}{Ti} \leq 1,1$ si l'on veut se placer dans les conditions les plus favorables à l'obtention de polymère 1,4 cis. L'addition de composés électro-donneurs diminue la stéréospécificité du système catalytique, l'effet observé étant dans l'ordre :

éther diphenylique < éther diisopropylique < diphenyle sulfure
isobutylvinyl-éther < tri-n-butyl amine

2. Ordre d'addition des réactifs et vieillissement du catalyseur

La stéréorégularité du polymère dépend de l'ordre d'addition des réactifs et du vieillissement du catalyseur (défini comme le temps de contact entre le dérivé organoaluminique et le tétrachlorure de Titane, avant d'ajouter le monomère). Si le vieillissement est nul ou si le monomère est ajouté avant TiCl_4 (essais 17 à 21, tableau XIV) le polymère contient des quantités à peu près équivalentes de motifs 1,4 cis et 1,4 trans, et une fraction non négligeable de motifs 1,2, la cristallinité est légèrement diminuée. Dans le cas du catalyseur non vieilli, l'addition de traces d'eau augmente encore le pourcentage d'enchaînements 1,4 trans dans le polymère ; parallèlement le rendement est plus élevé.

3. Reproductibilité des résultats

La grande irreproductibilité observée, d'une part dans les rendements, d'autre part dans la microstructure des polymères pour des essais réalisés dans des conditions apparemment identiques incite à interpréter les résultats expérimentaux avec prudence ; en particulier l'influence des constituants électro-donneurs ne pourrait être dégagée qu'en opérant dans des conditions opératoires rigoureusement comparables d'un essai à l'autre et mériterait une étude plus approfondie. La dispersion des résultats peut être attribuée comme précédemment à la réactivité cationique du monomère, cette hypothèse étant confirmée par un certain nombre des facteurs que nous avons mis en évidence ci-dessus : influence du rapport $\frac{\text{Al}}{\text{Ti}}$, de la présence d'impuretés telles que l'eau, du vieillissement du catalyseur : dans ce dernier cas, si la réduction de TiCl_4 par $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ se fait en présence du monomère, une partie du TiCl_4 peut réagir directement avec ce dernier et amorcer sa polymérisation cationique, beaucoup plus rapide que la polymérisation anionique coordonnée ; si par contre, cette réduction se fait en l'absence du monomère et si $\frac{\text{Al}}{\text{Ti}} \geq 1$, il n'y aura pas de TiCl_4 libre dans la solution lors de l'introduction du monomère. On sait que l'isoprène est beaucoup moins sensible aux facteurs expérimentaux.

4. Méthyl-4-pentadiène-1,3

En polymérisant le M_4P_{13} par $TiCl_4 - Al(iC_4H_9)_3$ dans les mêmes conditions (essai 4, tableau XVII), on obtient avec un rendement presque quantitatif (96,5 %) un polymère cristallin présentant une stéréorégularité élevée en unités 1,2 (93,5 %).

3-23. Système catalytique ternaire : alkylaluminium, composé du titane, composé du vanadium

Nous avons vu que les catalyseurs préparés à partir de $AlEt_3$ et VCl_3 polymérisent les diènes en polymères 1,4 trans. Lasky, Garner et Ewart (75) ont montré que l'efficacité de ce système pouvait être considérablement augmentée en déposant VCl_3 sur argile (ce qui augmente sa surface spécifique), ou en ajoutant un troisième composé qui est un alkoxyde de titane : on obtient dans ce cas un système catalytique très actif pour la polymérisation de l'isoprène en balata synthétique. Nous avons utilisé la deuxième méthode dans le cas des méthylpentadiènes : la polymérisation a lieu dans le benzène à température ambiante avec les rapports $\frac{Al}{V} = 10$ et $\frac{V}{Ti} = 2$, les différents réactifs étant introduits dans l'ordre suivant : solvant, VCl_3 , $Al(iC_4H_9)_3$, $Ti(OC_4H_9)_4$, monomère. La polymérisation est très lente : nous avons pu le constater de manière qualitative en observant l'évolution du milieu réactionnel au cours du temps : avec le M_2P_{13} , il y a apparition de grains de polymère dont la taille et le nombre augmentent régulièrement pendant une vingtaine de jours ; avec le M_4P_{13} , la viscosité du milieu augmente sans qu'il y ait apparition de grains hétérogènes. Le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) ainsi obtenu est très cristallin aux rayons X et présente une structure principalement 1,4 trans ; il sera décrit plus en détail dans le chapitre réservé à l'étude des polymères. Le polyméthyl-4-pentadiène-1,3 est formé principalement d'enchaînements 1,2.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux découlant de l'utilisation des constituants de ce système catalytique, pris séparément :

	M_2P_{13}	M_4P_{13}
$AlR_3 + VCl_3$	1,4 trans atactique	1,2 (légèrement cristallin) (70)
$AlR_3 + Ti(OC_4H_9)_4$	oligomère	1,2 atactique
$AlR_3 + VCl_3 + Ti(OC_4H_9)_4$	1,4 trans cristallin	1,2 atactique

Avec le M_2P_{13} , le couple $VCl_3 - AlR_3$ conduit au polymère 1,4 trans atactique obtenu par amorçage cationique et le couple $Ti(OC_4H_9)_4 - AlR_3$ à des oligomères : aucun des deux n'est stéréospécifique vis-à-vis de l'enchaînement des carbones asymétriques ; par contre, le mélange des trois composés donne un polymère dont la stéréorégularité est élevée. Dans les trois cas le polyméthyl-4-pentadiène-1,3 est de structure 1,2.

3-3. POLYMERISATION ANIONIQUE

Nous avons envisagé l'étude de la polymérisation anionique des méthylpentadiènes sous deux aspects :

- . détermination de nouvelles structures,
- . comportement cinétique comparé à celui des autres diènes.

Pour le deuxième aspect de notre étude, il n'était évidemment pas question de présenter des résultats aussi détaillés et rigoureux que ceux qui existent déjà dans la littérature sur la polymérisation anionique du butadiène ou de l'isoprène, mais simplement de préciser la réactivité des méthylpentadiènes vis-à-vis de l'amorçage anionique ; c'est pourquoi nous nous sommes limités à l'étude d'un seul amorceur, le n-butyl-lithium dans des conditions opératoires trop imprécises pour permettre une analyse fine des phénomènes,

mais suffisantes pour dégager des tendances (voir chapitre VI : partie expérimentale).

3-31. Détermination des structures

Dans le tableau XV figurent les microstructures et les conditions dans lesquelles ont été obtenus les polymères. Le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) obtenu par voie anionique n'est pas stéréorégulier ; on trouve suivant les essais 52 à 65 % de formes 1,4 cis, le reste étant uniquement formé d'unités 1,4 trans avec des traces d'unités 1,2. Comme dans le cas du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 trans obtenu par amorçage cationique, il est amorphe, caoutchoutique, soluble dans les solvants hydrocarbonés, en particulier dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone ; le poly(méthyl-4-pentadiène-1,3) contient plus de 80 % de motifs 1,4 trans, le reste étant formé uniquement d'unités 1,2.

La mesure de l'absorption des espèces actives dans l'U.V. en solution hydrocarbonée a donné les résultats suivants :

. poly(méthyl-2-pentadiène-1,3)yl-lithium : $\lambda_{\max} = 273 \text{ m}\mu$

. poly(méthyl-4-pentadiène-1,3)yl-lithium : $\lambda_{\max} = 277 \text{ m}\mu$

Les spectres sont simples et ne présentent qu'une seule bande d'absorption.

Comme avec les autres dioléfines, la polarité du solvant a une influence importante sur la polymérisation anionique des méthylpentadiènes ; là encore le comportement du M_2P_{13} est particulier : si l'on n'observe pas de différences notables relatives au rendement en polymère entre des polymérisations effectuées dans le benzène ou dans le n-heptane, le rendement est faible, voire nul, quand on opère dans un solvant polaire comme le tétrahydrofurane (essais 9 et 10, tableau XVI) ; l'amorçage par le diphenyle-sodium dans le THF est également inefficace. Le polymère éventuellement obtenu est une cire de faible masse moléculaire. En outre, l'analyse chromatographique fait apparaître une quantité non négligeable (39 %) de méthyl-4-pentadiène-1,3 dans le monomère n'ayant pas réagi ; le diène de départ ne contenant

que 0,50 % de M_4P_{13} , une quantité aussi importante est inexplicable (même en admettant que seul le M_2P_{13} polymérise, ce qui est peu vraisemblable) sans faire intervenir l'isomérisation du M_2P_{13} en M_4P_{13} . De même le spectre RMN du polymère est complexe et difficile à interpréter à moins d'admettre la présence de poly(méthyl-4-pentadiène-1,3) sous les deux formes 1,4 trans et 1,2 : en effet dans le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3), l'unité monomère, quelle que soit sa forme, comporte un groupe méthyle porté par un carbone saturé et un autre porté par un carbone éthylénique, donnant naissance à deux bandes distinctes de même surface, puisqu'elles correspondent au même nombre de protons (à 1 et 1,7 ppm respectivement). Or, sur le spectre du polymère obtenu dans le THF, ces deux bandes sont dissymétriques. Pour les deux essais que nous avons effectués, l'un présente un excédent de groupes méthyles sur carbone saturé correspondant au M_4P_{13} forme 1,4, l'autre de groupes méthyles sur carbone insaturé correspondant à la présence de M_4P_{13} forme 1,2. L'absence de la bande à 1,8 ppm qui caractérise la forme 1,4 cis semble indiquer que le M_2P_{13} n'est présent que sous les formes 1,4 trans et 1,2.

La présence de THF en faible quantité n'a pas d'influence sensible sur la microstructure : dans l'essai 11 (tableau XVI) pour un rapport $\frac{\text{THF}}{\text{n-Bu-Li}} = 2$, le rendement et la microstructure du polymère sont les mêmes qu'en milieu totalement hydrocarboné.

Dans la polymérisation du M_4P_{13} , si on remplace le benzène par le THF, on observe une augmentation de la stéréorégularité, le taux de motifs 1,4 trans passant à plus de 90 % ; comme précédemment, la présence d'une petite quantité de THF ne modifie pas les résultats obtenus dans le benzène pur (tableau XVII).

On peut donc faire ici une distinction nette entre les méthylpentadiènes, d'une part, le butadiène ou l'isoprène d'autre part, pour lesquels la polymérisation anionique en milieu polaire conduit à l'obtention de

structures vinyliques ; il faut noter en outre que la faiblesse des rendements avec les méthylpentadiènes montre que, contrairement aux autres diènes, la polymérisation en milieu polaire ne conduit pas à des polymères vivants.

3-32. Comportement cinétique en milieu hydrocarboné

1. Caractères généraux

On trouvera dans les tableaux XVI et XVII, les conversions et les viscosités intrinsèques des polymères et les conditions dans lesquelles ont été effectués les essais ; les techniques expérimentales utilisées sont décrites dans le chapitre VI. Dans les dilatométries on admet que la conversion est proportionnelle à tout moment à la dénivellation "h" mesurée à l'aide d'un cathétomètre. Cette approximation est raisonnable, puisque d'une part, le couple solvant-monomère peut être considéré comme idéal, vu la précision des mesures, et d'autre part, la variation des volumes molaires des polymères est une fonction linéaire du degré de polymérisation (76).

Les courbes 6, 8 et 12 expriment l'avancement en fonction du temps, et celles des figures 7 et 13 la vitesse (mesurée par la valeur de $\frac{\Delta h}{\Delta t}$) en fonction de l'avancement. On peut constater que :

- la vitesse de propagation est faible pour les deux diènes (les temps de polymérisation sont de l'ordre de deux cents heures)

- la vitesse de propagation est d'ordre un par rapport au monomère jusqu'à des conversions très élevées (absence de rupture de chaîne cinétique)

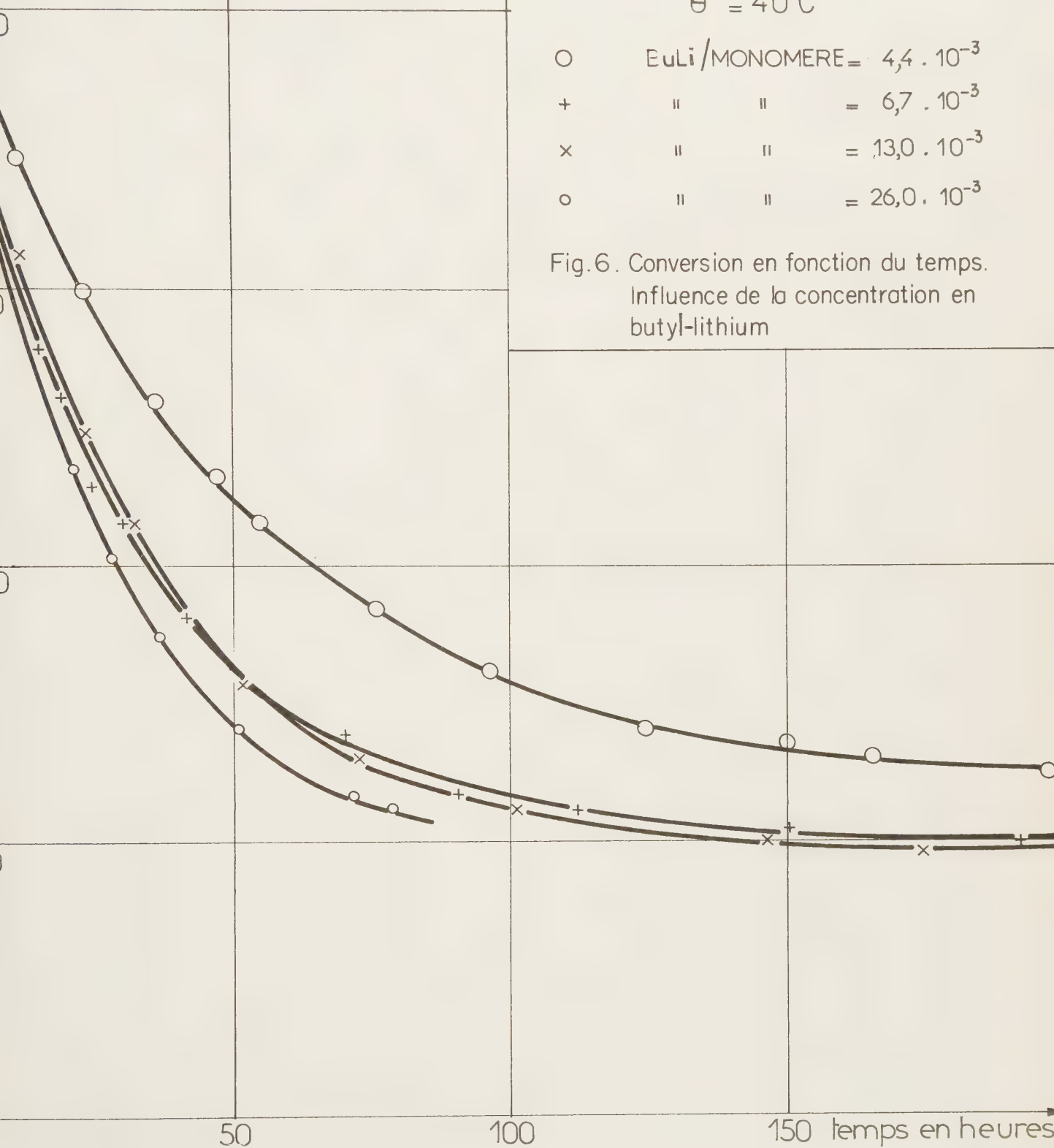
- le rapport $\frac{\text{vitesse d'amorçage}}{\text{vitesse de propagation}}$ est élevé dans le cas du méthyl-2-pentadiène-1,3 : l'amorçage, à peine perceptible sur les courbes conversion-temps, n'intéresse que moins de 15 % de la conversion totale. On se trouve par conséquent dans des conditions favorables à l'obtention d'un polymère monodisperse sans qu'il soit nécessaire d'utiliser la

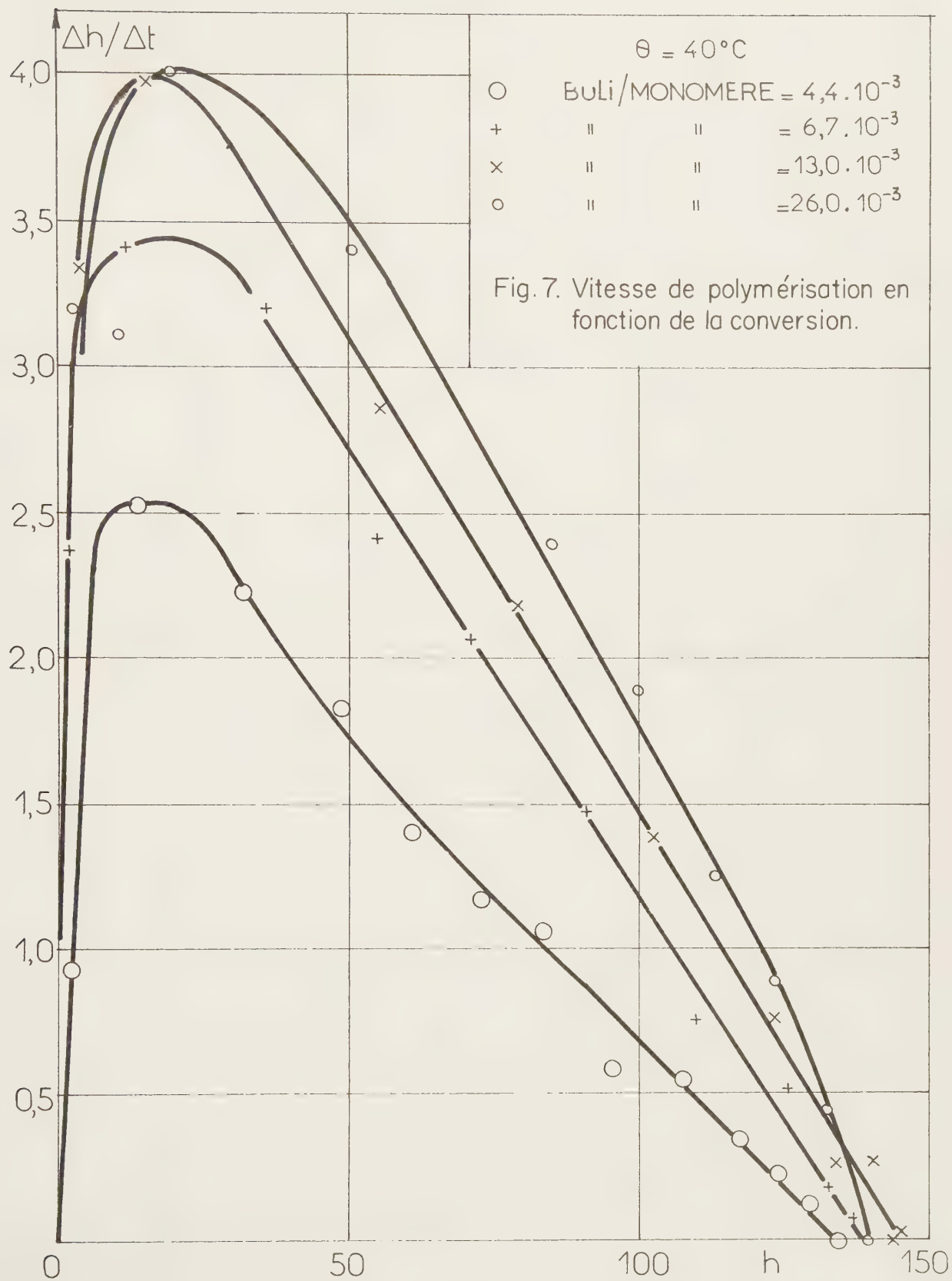
uteur en mm

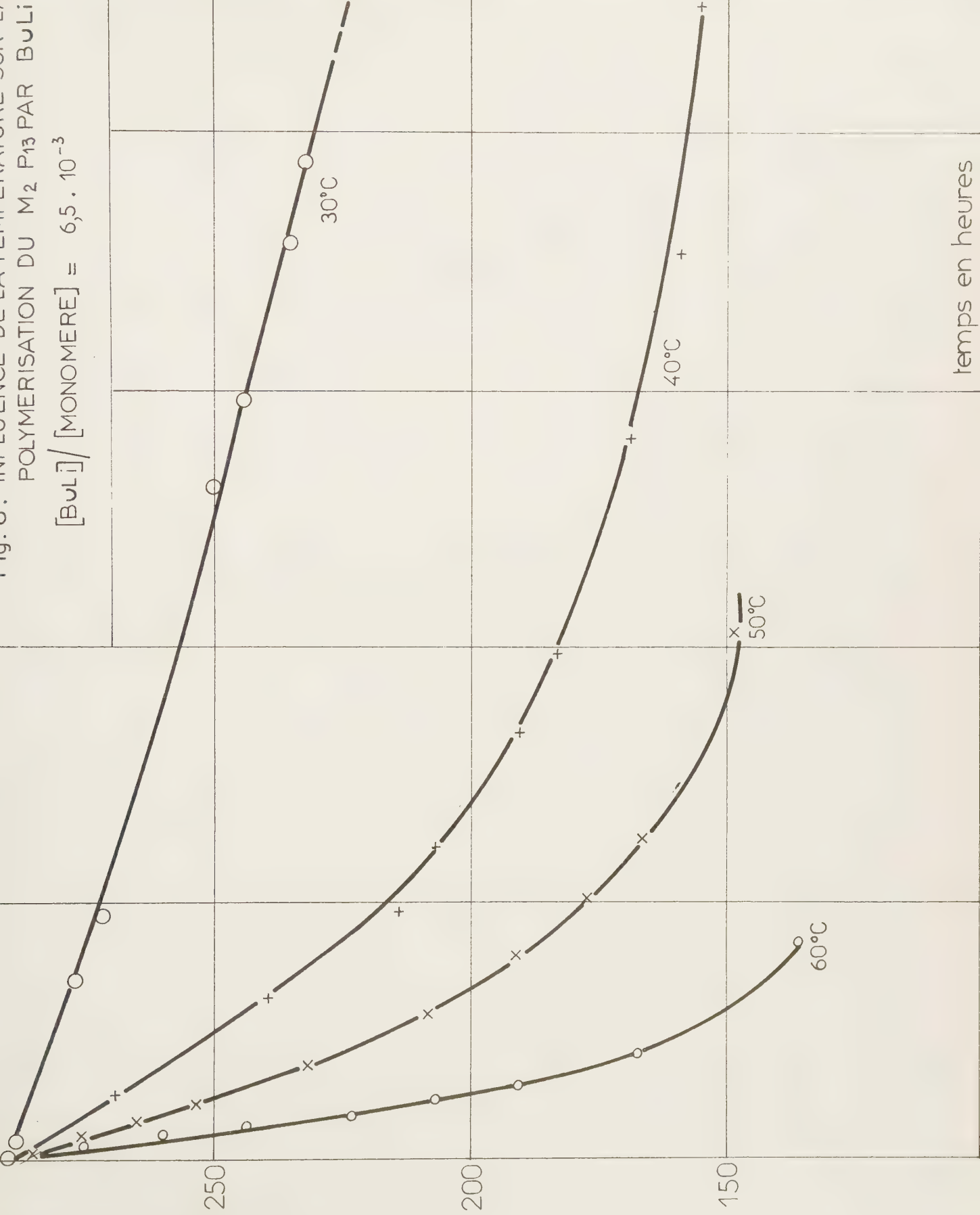
$\theta = 40^{\circ}\text{C}$

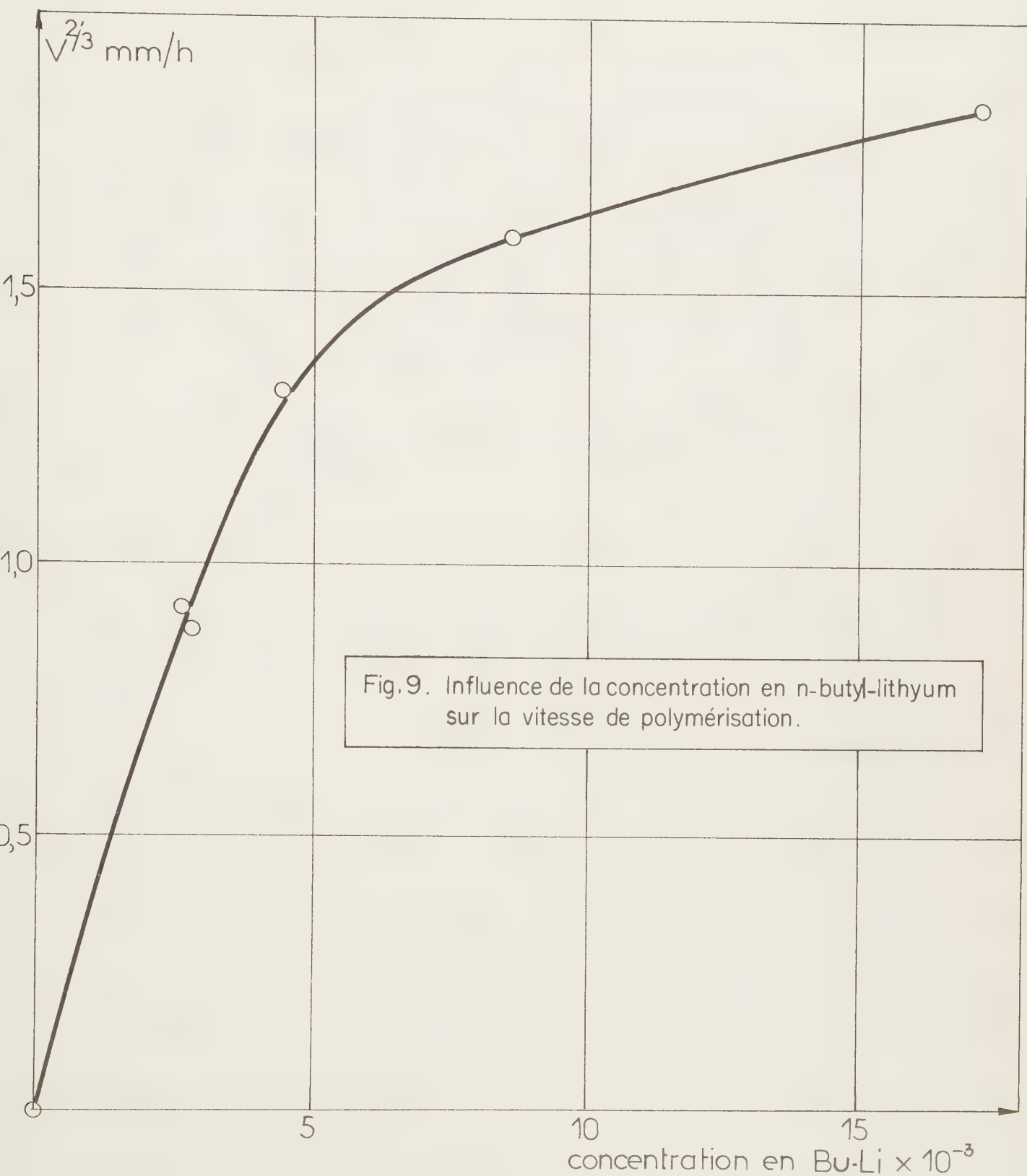
○	EuLi/MONOMERE =	$4,4 \cdot 10^{-3}$
+	" "	$6,7 \cdot 10^{-3}$
×	" "	$13,0 \cdot 10^{-3}$
○	" "	$26,0 \cdot 10^{-3}$

Fig.6. Conversion en fonction du temps.
Influence de la concentration en
butyl-lithium









technique d'ensemencement ; avec le méthyl-4-pentadiène-1,3, la courbe conversion-temps est sigmoïde et l'amorçage correspond à environ 30 % de la conversion totale : sur les figures 12 et 13 où nous avons reporté à titre comparatif les courbes relatives au M_2P_{13} dans des conditions analogues, la différence des vitesses d'amorçage apparaît nettement.

2. Etude de quelques paramètres dans le cas du méthyl-2-pentadiène-1,3.

Après avoir dégagé les caractères généraux de la polymérisation anionique des deux diènes, nous avons voulu étudier l'influence de certains facteurs dans le cas du M_2P_{13} .

● Influence de la concentration en n-butyl-lithium

Toutes choses égales par ailleurs, on a fait varier les concentrations en amorceur (essais 1 à 4, tableau XVI et figure 7). Sur la figure 9, on a porté la vitesse de propagation à conversion 2/3 en fonction de la concentration initiale en butyl-lithium : la proportionnalité ne s'observe qu'aux concentrations faibles. Ceci est à rapprocher des résultats de Minoux (77) qui a montré qu'au-dessus d'une certaine valeur de la concentration initiale Co en butyl-lithium, la vitesse de polymérisation était indépendante de Co : cette concentration critique Co_c est de 4.10^{-3} mole.l⁻¹ et ne dépend pas de la concentration initiale en monomère : l'existence d'un tel seuil est liée à l'association des organo-lithiens en solution hydrocarbonée, en admettant que seuls les organo-lithiens libres sont actifs ; la courbe nous donne une valeur Co_c d'environ 5.10^{-3} mole.l⁻¹, légèrement supérieure à la valeur trouvée par Minoux.

● Influence de la température

Elle est illustrée par les essais 2, 6, 7 et 8, tableau XVI et la figure 8 qui permettent d'estimer l'énergie d'activation de la réaction de propagation à 20 kcal, valeur qu'on peut rapprocher de celles obtenues pour

d'autres monomères dans des conditions comparables (tableau XXV).

● Mise en évidence de l'association des organo-lithiens

La non-proportionnalité de la vitesse de propagation avec la concentration initiale de butyl-lithium était une preuve indirecte de l'association des organo-lithiens. Une preuve directe peut être obtenue par la comparaison de la viscosité des solutions de polymère "vivant" à celle de la même solution désactivée. On sait en effet que l'association des macromolécules en croissance conduit à une viscosité apparente de la solution supérieure à celle que l'on observe après avoir détruit les extrémités actives (50). Pour cela, on a réalisé une polymérisation (essai 5) à l'intérieur d'un viscosimètre scellé (figure 28) maintenu à 40°C dans un bain thermostatique ; on mesure au cours de la polymérisation le temps d'écoulement d'un même volume de solution ; celui-ci étant très court (15 à 50 secondes) devant la durée de polymérisation (350 heures), on a ainsi une mesure de la viscosité instantanée de la solution. La courbe obtenue est sigmoïde (figure 10) ; le temps d'écoulement du solvant pur est de 15 secondes ; en fin de polymérisation, il est de 53 secondes 8/10 pour la solution non désactivée et de 33 secondes 7/10 après destruction des centres actifs par une petite quantité d'éthanol.

● Mise en évidence de la stabilité de l'espèce active : polymère "vivant"

La permanence d'un ordre un par rapport à la concentration en monomère jusqu'à des conversions très élevées est une preuve de la stabilité des espèces actives : on sait que cette stabilité permet d'amorcer la polymérisation à partir de solutions d'anions polymériques de bas poids moléculaires obtenues en faisant réagir l'amorceur avec une petite quantité de monomère ; cette technique appelée méthode "d'ensemencement" permet de dissocier la réaction d'amorçage de celle de propagation et d'étudier cette dernière sans être gêné par ses interférences avec la première. Pour mettre en évidence cette stabilité nous avons polymérisé le monomère en deux étapes :

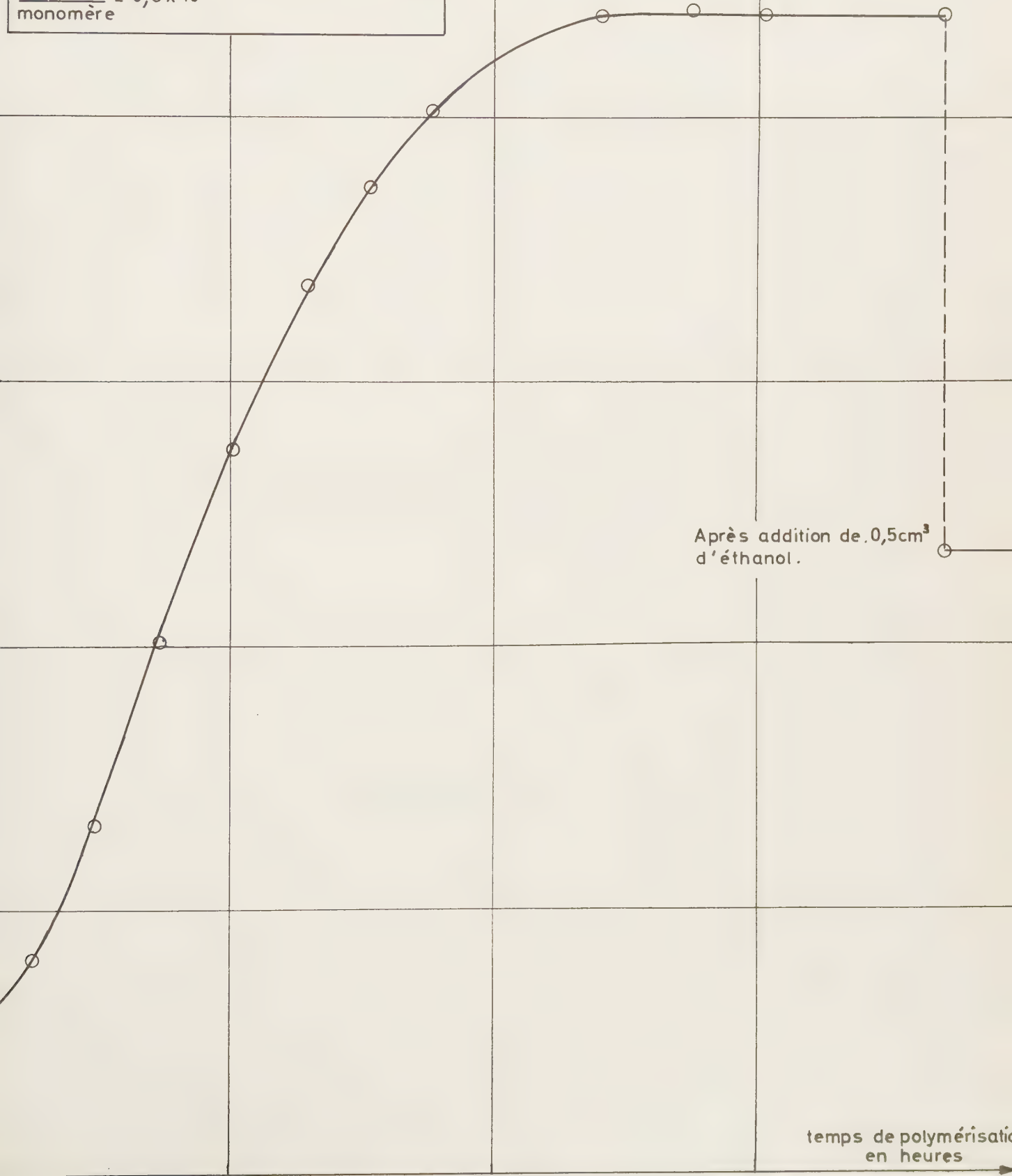
la réaction est suivie par dilatométrie, en notant la contraction de la solution en fonction du temps. Quand la vitesse de polymérisation de la première fraction du monomère ($1,50 \text{ cm}^3$) devient nulle, on ajoute la deuxième fraction ($1,34 \text{ cm}^3$) et on constate que la polymérisation a lieu avec une vitesse sensiblement égale, l'allure de la courbe montrant en outre qu'il n'y a pas de réaction d'amorçage (figure 11).

FIG. 10

Évolution de la viscosité en fonction du temps au cours de la polymérisation.

$\theta = 40^\circ \text{C}$

$\frac{n\text{-BuLi}}{\text{monomère}} = 6,3 \times 10^{-3}$



Après addition de 0,5 cm³ d'éthanol.

temps de polymérisation
en heures

FIG. 11

Conversion en fonction du temps;
le monomère est ajouté en deux
fractions '

$\theta = 60^{\circ}\text{C}$

$$\frac{n \text{ Buli}}{\text{monomère}} = 6,8 \times 10^{-3}$$



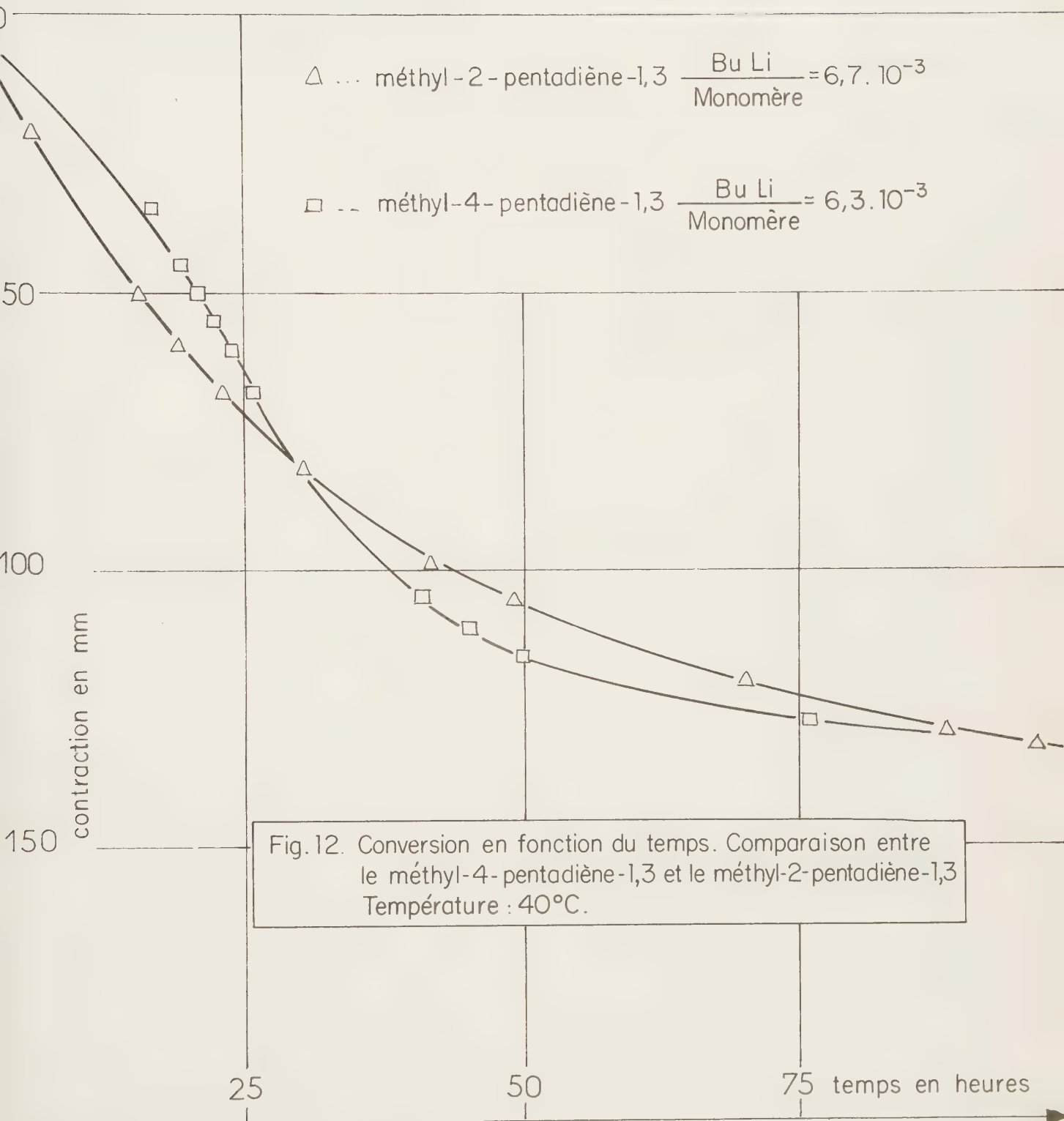


Fig.12. Conversion en fonction du temps. Comparaison entre le méthyl-4-pentadiène-1,3 et le méthyl-2-pentadiène-1,3
Température : 40°C.

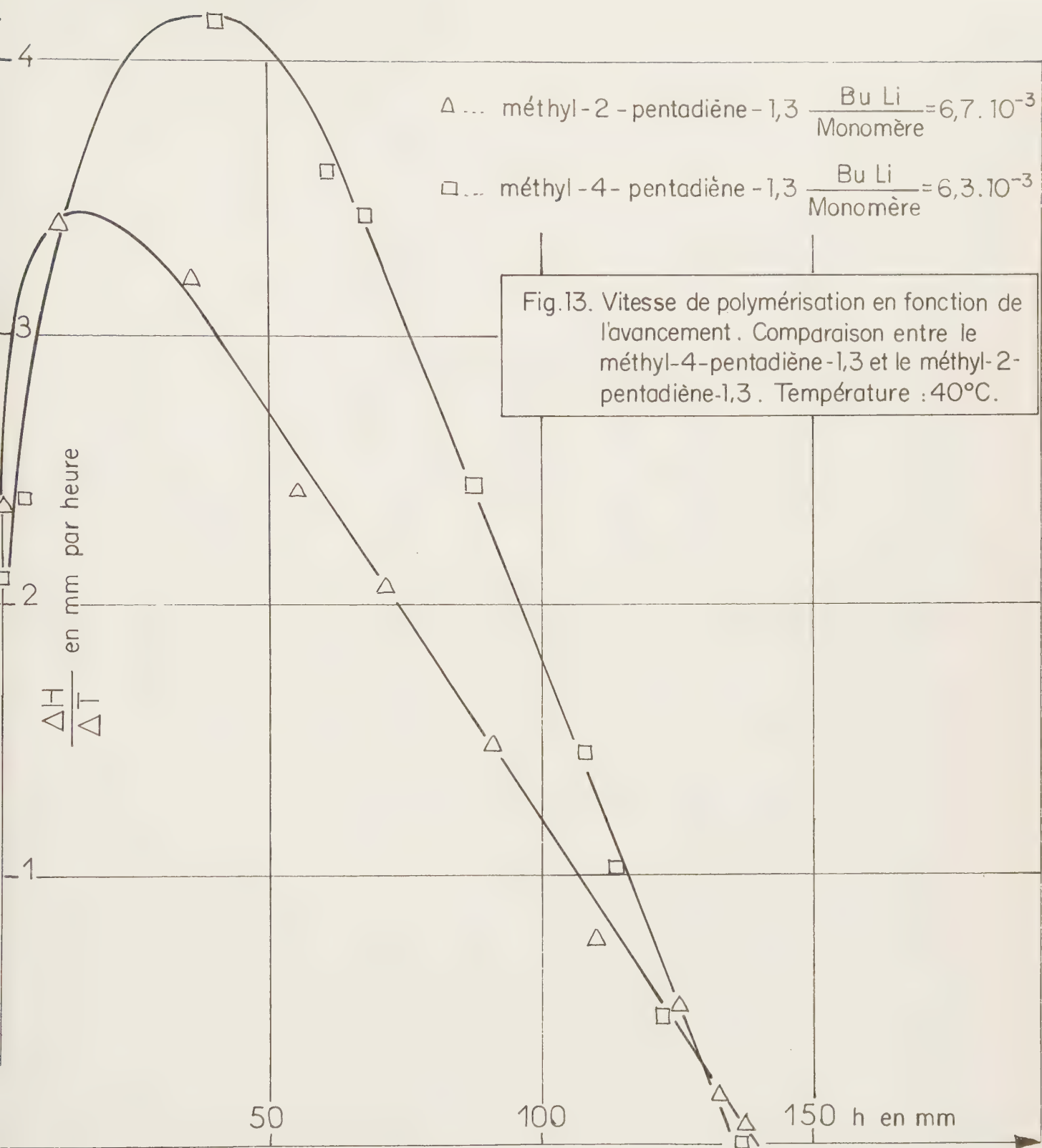


TABLEAU VII

Polymérisation cationique du méthyl-2-pentadiène-1,3

sai	Solvant		monomère vol. cm ³	temp °C	temps de polym.	Catalyseur				Polymère					
						alkylaluminium		additif		additif Al	rende- ment	[η] 30°C dl/g	microstructure		
	nature	mole.10 ³				nature	mole.10 ³	1,4 cis	1,4 trans						
1	benzène	40	5,0	0	15 h.	AlEt ₂ Cl	1,2	H ₂ O	0,24	0,2	70 %	0,40	—	95 %	5
2	benzène	40	4,2	25	40 h.	AlEt ₂ Cl	1,2	H ₂ O	0,54	0,45	65 %	0,36	—	> 95 %	ε
3	benzène	20	4,5	0	—	AlEt ₃	2	CoCl ₂ .2Py	3,10 ⁻³	1,5.10 ³	0				
4	benzène	10	5,0	25	4 h.	AlEt ₂ F	1,2	H ₂ O	0,24	0,2	0				
5	benzène	10	5,0	25	24 h.	Al(OEt)Et ₂	1,2	H ₂ O	0,12	0,1	0				
6	benzène	10	5,0	25	24 h.	AlEt ₂ I	1,2	H ₂ O	0,48	0,4	94 %	0,23	ε	≈ 90 %	> 5
7	benzène	10	5,0	25	24 h.	AlEtCl ₂	1,2	—	—	—	100 %	0,17	ε	≈ 90 %	> 5
8	benzène	10	5,0	25	12 h.	Al(OEt)EtCl	1,2	H ₂ O	0,12	0,1	100 %	0,29	ε	≈ 90 %	> 5
9	(CH ₂ Cl) ₂	20	4,1	0	5 h.	AlBr ₃	0,7	—	—	—	100 %	0,23	ε	≈ 90 %	< 5
10	n-heptane	20	5,0	amb.	72 h.	TiCl ₄	0,43	—	—	—	100 %	0,19	ε	> 90 %	< 5
11	n-heptane	20	5,0	-80	20 h.	AlEt ₂ Cl	1,2	(CH ₃) ₃ CCl	0,12	0,1	100 %	0,70	ε	> 93 %	< 7

TABLEAU VIII

Polymérisation cationique du méthyl-2-pentadiène-1,3

Influence de la concentration du catalyseur

Température : 25°C — Temps de polymérisation : 3 hr.

Essai	benzène cm ³	monomère vol. cm ³	Catalyseur			Polymère	
			AlEt ₂ Cl mole.10 ³	H ₂ O mole.10 ³	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}}$	rendement	$[\eta]$ 30°C dl/g
12	20	5,0	1,20	0,05	0,04	53 %	0,31
13	20	5,2	1,25	0,12	0,1	65 %	0,29
14	20	4,6	1,10	0,22	0,2	92 %	0,29
15	20	4,9	1,17	0,35	0,3	89 %	0,21
16	32	4,0	1,20	0,60	0,5	96 %	0,25
17	80	4,0	1,20	2,40	2,0	100 %	0,19
18	8	2,0	$8,7 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	0,1	40 %	0,30
19	8	2,0	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$0,17 \cdot 10^{-2}$	0,1	18 %	—
20	16	4,0	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$0,07 \cdot 10^{-2}$	0,1	1 %	—

TABLEAU IX

Polymérisation cationique du méthyl-2-pentadiène-1,3
Influence de la température

Essai	Solvant		monomère vol. cm ³	Catalyseur				temp. °C	Polymère	
	nature	vol. cm ³		AlEt ₂ Cl mole.10 ³	additif		additif Al		rendement	[η] 30°C benzène
					nature	mole.10 ³				
13	benzène	20	5,2	1,25	H ₂ O	0,12	0,1	25	65 %	0,29
1	benzène	40	5,0	1,20	H ₂ O	0,24	0,2	0	70 %	0,40
21	n-heptane	20	5,0	1,20	H ₂ O	0,12	0,1	-25	82 %	0,40
22	n-heptane	20	5,0	1,20	(CH ₃) ₃ CCl	0,12	0,1	-80	100 %	0,70
23	n-pentane	80	4,0	1,20	(CH ₃) ₃ CCl	0,12	0,1	-130	19,4 %	2,34

TABLEAU X

Polymérisation cationique du méthyl-2-pentadiène-1,3

Influence des composés électro-donneurs

Essai	Donneur		monomère vol. cm ³	toluène vol. cm ³	Catalyseur		temps de polym	Polymère		
	nature	vol cm ³			AlEt ₂ Cl mole. 10 ³	(CH ₃) ₃ CCl mole. 10 ³		rendement %	[η] 30°C dl/g	nature du polymère (déterminée par I.R.)
24	isobutyl-vinyl-éther	4,0	0	30	0,4	0	16 h.	92 %	2,55	polyisobutyl-vinyl-éther
25	isobutyl-vinyl-éther	4,0	0,2	15	0,8	0	17 j.	88 %	0,61	polyisobutyl-vinyl-éther
26	isobutyl-vinyl-éther	2,0	2,0	30	0,16	0,11	40 h.	23 %	0,10	polyisobutyl-vinyl-éther
27	isobutyl-vinyl-éther	0,2	2,0	15	0,8	0,07	17 h.	20 %	n. d.	polyisobutyl-vinyl-éther
28	n-butyl-vinyl-éther	4,0	0	15	0,8	0	10 j.	58,5 %	1,13	poly-n-butyl-vinyl-éther
29	n-butyl-vinyl-éther	4,0	0,2	15	0,8	0	10 j.	47,5 %	0,82	poly-n-butyl-vinyl-éther
30	diéthyl-éther	3,6	4,0	30	1,2	0,12	5,5 h.	0	—	—
31	diéthyl-éther	0,25	4,0	30	4,4	0,12		97 %	0,63	poly(méthyl-2-pentadiène-1,3)
32	(L)-phénylalanine	1,2**	4,0	50	1,2	0	2,5 h.	100 %	1,16	poly(méthyl-2-pentadiène-1,3)

* les rendements sont exprimés par rapport à la quantité d'éther vinylique pour les essais 24 à 29.

** en mole. 10³

TABLEAU XI

Polymérisation cationique de l'isoprène et du pentadiène-1,3

Essai	benzène vol. cm ³	isoprène vol. cm ³	Catalyseur			temp. °C	Polymère			
			nature	mole. 10 ³	H ₂ O mole. 10 ³	H ₂ O — Al	rendement	soluble benzène	insoluble benzène	[η] 30°C dl/g
33	20	10	AlEt ₃	2,7	0,24	0,09	0	—	—	—
34	20	10	AlEt ₂ F	2,7	0,24	0,09	0	—	—	—
35	20	10	AlEt ₂ Cl	2,7	0,36	0,13	10 %	57 %	43 %	n. d.
36	20	10	AlEt ₂ I	2,7	0,24	0,09	12 %	n. d.	n. d.	n. d.
37	20	10	AlEtCl ₂	2,7	—	—	100 %	30 %	70 %	n. d.
38	20	10	Al(EtO)EtCl	2,7	0,24	0,09	16 %	n. d.	n. d.	n. d.
39	20	10	Al(EtO)Et ₂	2,7	0,24	0,09	0	—	—	—
		pentadiène-1,3								
40	10	5	AlEt ₂ Cl	1,36	0,14	0,1	55 %	77 %	23 %	0,14
41	10	5	AlEt ₂ I	1,36	0,14	0,1	18 %	n. d.	n. d.	n. d.
42	10	5	AlEt ₂ F	1,36	0,14	0,1	0	—	—	—
43	10	5	AlEtCl ₂	1,36	—	—	97 %	92 %	8 %	0,11

TABLEAU XII

Polymérisation et copolymérisation cationique du
méthyl-4-pentadiène-1,3

Essai	Solvant		Monomère		Catalyseur			temp °C	Polymère			
	nature	vol cm ³	M ₄ P13 vol cm ³	M ₂ P13 vol. cm ³	AlEt ₂ Cl mole. 10 ³	co-catalyseur nature mole. 10 ³	co-cata Al		rende- ment	[η] 30°C dl/g	microstructure	
											1,4 cis	1,4 trans 1,2
44	n-heptane	20	5,0	—	2,8	t.Bu.Cl	0,12	0,043	6 %	n. d.	—	19 % 81 %
45	n-heptane	20	5,0	0,05	2,8	t.Bu.Cl	0,12	0,043	38 %	0,07	—	25 % 75 %
46	n-heptane	20	3,1	3,2	2,3	t.Bu.Cl	0,16	0,09	91 %	0,21	n. d.	n. d.
47	benzène	25	3,1	3,3	0,7	H ₂ O	0,15	0,20	71 %	0,09	n. d.	n. d.

TABLEAU XIII

Polymérisation anionique coordonnée du méthyl-2-pentadiène-1,3

Essai	Solvant		monomère vol. cm ³	Catalyseur						temp. °C	temps de polym.	Polymère			
				alkylaluminium		co-catalyseur		$\frac{\text{co-cata}}{\text{Al}}$	rende- ment			$[\eta]$ 30°C dl/g	microstructure		
	nature	mole.10 ³		nature	mole.10 ³	1,4 cis	1,4 trans						1,2		
1	benzène	20	5,0	AlEt ₂ Cl	1,7	CoCl ₂ .2py	3,1.10 ⁻³	1,8.10 ⁻³	0	65 %	0,24	95 %	5 %		
2	benzène	50	4,0	AlEt ₂ Cl	1,0	Co(Ac) ₂ + (C ₆ H ₅) ₂ O	0,01 1,0	10 ⁻² 1	50	55 %	0,32	92 %	8 %		
3	benzène	20	4,0	AlEt ₂ Cl	1,2	CoCl ₂ .2Py + C ₄ H ₄ S	0,012 2,4	10 ⁻² 2	0	96 %	0,36	94 %	6 %		
4	benzène	20	4,0	AlEt ₂ Cl	1,2	Co(Ac) ₂ + C ₄ H ₄ S	0,01 1,5	0,8.10 ⁻² 1,25	0	100 %	0,29	95,5 %	4,5 %		
5	benzène	25	4,15	Al(iBu) ₃	0,4	TiI ₄	0,06	0,15	40	21 %	huile	n.d.			
6	benzène	25	6,15	AlEt ₃	0,4	TiI ₄	0,06	0,15	40	5 %	huile	n.d.			
7	benzène	30	5,0	AlEt ₃	2,6	Ti(OBu) ₄	0,4	0,15	0	8 %	huile	n.d.			
8	n-heptane	17	5,0	AlEt ₃	4,5	VCl ₃	1,9	0,42	40	26 %	0,11	90 %	10 %		
9	benzène	16	5,0	AlEt ₂ Cl	3,6	V(ac) ₃	7,2.10 ⁻²	2.10 ⁻²	40	72 %	0,28	90 %	10 %		
10	n-heptane	20	5,0	AlEt ₃	0,2	VOCl ₃	0,11	0,55	amb.	88 %	0,31	90 %	10 %		
11	benzène	40	4,0	Al(iBu) ₃	4,5	VCl ₃ Ti(OBu) ₄	0,45 0,22	0,1 0,05	amb. amb.	50 %	n.d.	100 %	ε		

Polymérisation du méthyl-2-pentadiène-1,3 trans par $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$

Température : 50°C.

essai	Solvant		Monomère vol. cm ³	Catalyseur				temps de polym.	vieillis- sement cata	rende- ment	Polymère			
				Al(iBu) ₃ mole.10 ³	TiCl ₄ mole.10 ³	Electro donneur	mole.10 ³				% cristal.	microstructure		
	1,4 cis	1,4 trans										1, 2		
12	benzène	50	4	0,50	0,50	(C ₆ H ₅) ₂ O	0,51	24 h.	15 min.	33 %	35 %	90 %	10 %	€
13	benzène	50	4	0,45	0,45	(C ₃ H ₇) ₂ O	0,45	50 h.	5 min.	14 %	16 %	71 %	29 %	€
14	benzène	50	4	0,47	0,47	(C ₆ H ₅) ₂ O	0,49	50 h.	15 min.	47 % ^a	12 %	58,5 %	38,5 %	3,5 %
15	benzène	50	4	0,51	0,50	isobutyl- vinyléther	0,59	50 h.	11 min.	26 % ^b	14 %	55 %	45 %	€
16	benzène	50	4	0,50	0,50	tri-n-butyl amine	0,51	50 h.	15 min.	10 %	13,5 %	50 %	50 %	€
17	n-heptane	50	4	0,47	0,45	(C ₆ H ₅) ₂ O	0,47	19 h.	0	53 %		54 %	43,5 %	2,5 %
18	n-heptane	50	4	0,63	0,62	(C ₃ H ₇) ₂ O	0,63	18 h.	0	22 %		41 %	53 %	6 %
19	benzène	40	4	0,50	0,47		0	67 h.	0	52 %	16,4 %	50 %	44 %	6 %
20	benzène	40	4	0,55 ^e	0,50		0	30 h.	0	70 %	12,5 %	45 %	50 %	5 %
21	benzène	40	4	0,55 ^e	0,50	H ₂ O	0,10	15 h.	0	80 %		34 %	61 %	5 %
22	benzène	40	10	1,20	1,10	(C ₆ H ₅) ₂ O	1,20	46 h.	20 min.	30 %	20 %	62 %	38 %	€
23	benzène	40	4	0,51	0,47		0	27 h.	20 min.	26 %	17,5 %	71 %	29 %	€
24	benzène	40	4	0,55	0,50	(C ₆ H ₅) ₂ O	0,55	14 h.	20 min.	39 %	21 %	79 %	21 %	€
25 ^d	benzène	20	4	0,55	0,50		0	41 h.	30 min.	25 %	26 %	90 %	10 %	7 %
26	benzène	44	6	0,50	1,0		0	4 h.	0	80 % ^c		€	93 %	

a/ $[\eta] = 0,26 \text{ dl.g}^{-1}$ (77°C dans la décàline)b/ $[\eta] = 0,21 \text{ dl.g}^{-1}$ (77°C dans la décàline)c/ $[\eta] = 0,19 \text{ dl.g}^{-1}$ (77°C dans la décàline)

d/ Température = 10°C.

e/ AlEt₃

TABLEAU XV

Microstructure des poly(méthylpentadiènes)
obtenus par amorçage à l'aide de Bu-Li

Monomère		Solvant		temp. °C	$\frac{[\text{Bu-Li}]}{[\text{monomère}]}$	Polymère			
nature	volume cm ³	nature	volume cm ³			rende- ment	$[\eta]$ 30°C dl/g	microstructure	
						1,4 cis	1,4 trans	1,2	
méthyl-4-pentadiène-1,3	5,0	benzène	25	50	$1,7 \cdot 10^{-3}$	100 %	—	83 %	17 %
méthyl-2-pentadiène-1,3	5,5	n-heptane	20	20	$3,4 \cdot 10^{-3}$	100 %	52 %	48 %	ε
méthyl-2-pentadiène-1,3	5,0	benzène	60	40	$3,8 \cdot 10^{-3}$	92 %	65 %	35 %	ε
méthyl-2-pentadiène-1,3	2,8	benzène	35	40	$13,0 \cdot 10^{-3}$	100 %	58 %	42 %	—

TABLEAU XVI

Polymérisation du méthyl-2-pentadiène-1,3 par
le n-butyl-lithium

Essai	Solvant		Temp. °C	Monomère cm ³	$\frac{[\text{butyl-lithium}]}{[\text{monomère}]}$	Rendement %	[η] 30°C dl/g
	nature	vol. cm ³					
1	benzène	35	40	2,8	$4,4 \cdot 10^{-3}$	100	0,56
2	benzène	35	40	2,8	$6,7 \cdot 10^{-3}$	100	0,24
3	benzène	35	40	2,8	$13,0 \cdot 10^{-3}$	100	0,17
4	benzène	35	40	2,8	$26,0 \cdot 10^{-3}$	100	0,10
5	benzène	37	40	3,0	$6,4 \cdot 10^{-3}$	100	0,34
6	benzène	36,1	30	2,9	$6,5 \cdot 10^{-3}$	100	0,48
7	benzène	35,1	50	2,85	$6,7 \cdot 10^{-3}$	100	0,37
8	benzène	34,2	60	2,8	$6,3 \cdot 10^{-3}$	100	0,30
9	T.H.F.	38	40	3,1	$6,2 \cdot 10^{-3}$	0	—
10	T.H.F.	36	40	3,0	$12,8 \cdot 10^{-3}$	29	cire
11	benzène T.H.F.	35 0,025	amb.	3,0	$4,9 \cdot 10^{-3}$	100	n.d.

TABLEAU XVII

Polymérisation anionique coordonnée et anionique du
méthyl-4-pentadiène-1,3

Essai	Solvant		monomère vol. cm ³	Catalyseur					temp. °C	Polymère					
	nature	vol cm ³		nature	mole. 10 ³	co-catalyseur		co-cata Al		temps polym.	rende- ment	[η] 30°C dl/g	1,4 cis	1,4 trans	1, 2
						nature	mole. 10 ³								
1	benzène	25	3	AlEt ₃	1,54	Ti(OBu) ₄	0,25	0,16	0	66 j.	100 %	0,50	€	€	95 %
2	benzène	20	3	AlEt ₃	1,20	CoCl ₂ .2Py	6.10 ⁻³	5.10 ⁻³	amb		0				
3	benzène	20	3	AlEt ₂ Cl	0,80	CoCl ₂ .2Py + H ₂ O	5,2.10 ⁻³ 0,07	6,5.10 ⁻³ 0,09	0		15 %	n.d.	€	20 %	80 %
4	n-heptane	40	4	Al(iBu) ₃	0,55	TiCl ₄	0,50	1,1	25	15,5 h.	96 %	0,30	6,5 %	18 %	93,5 %
5	benzène	40	4	Al(iBu) ₃	4,5	VCl ₃ Ti(OBu) ₄	0,45 0,225	0,1 0,05	amb	27 j.	80 %	1,06			82 %
6	benzène	25	3	n-Bu-Li	0,25				40	9 j.	87 %	0,23		83 %	17 %
7	benzène	37	3	n-Bu-Li	0,18				40		100 %	0,19		81 %	19 %
8	T.H.F.	36	3	n-Bu-Li	0,40				40	122 h.	70 %	0,08		94 %	6 %
9	benzène T.H.F.	46 0,2	3,7	n-Bu-Li	0,16				40	79 h.	94 %	0,15		81 %	19 %

4. ETUDE PHYSIQUE DES POLYMERES

En dehors du poly(méthyl-4-pentadiène-1,3) 1,2 isotactique décrit par Porri et coll. (70), il n'existe dans la littérature aucune donnée permettant la caractérisation des poly(méthylpentadiènes) ; il était donc intéressant d'effectuer, parallèlement à la synthèse des polymères, leur étude physique. L'objet de ce chapitre est d'exposer les moyens d'investigation et les résultats obtenus dans ce domaine. Nous développerons en particulier l'exposé des méthodes de détermination des microstructures, faisant intervenir la résonance magnétique nucléaire et la spectrographie infra-rouge, qui ont fait l'objet d'une collaboration avec Monsieur Assioma du Centre de Recherche sur les Macromolécules à Strasbourg (78). Ces mesures n'étant destinées qu'à apporter des résultats complémentaires à l'étude de la polymérisation, une investigation détaillée des propriétés physiques et structurales des poly(méthylpentadiènes) sortait du cadre de notre travail : en particulier certaines déterminations (diffraction X, diffusion de lumière) n'ont été faites que dans un but d'exploration.

4-1. MASSES MOLECULAIRES

4-11. Viscosité intrinsèque et masse moléculaire en nombre

On sait que la masse moléculaire est liée à la viscosité intrinsèque des solutions de polymères par la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = K \overline{M}_v^\alpha$$

où M_v représente la masse moléculaire viscosimétrique ; quelle que soit la polymolécularité du polymère, on a toujours :

$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_p$$

$\bar{M}_n$ et $\bar{M}_p$ étant respectivement les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids ; on peut montrer que $\bar{M}_v$ est plus voisin de $\bar{M}_p$ que de $\bar{M}_n$, et pour établir la courbe de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse moléculaire, il est préférable de porter en abscisse les masses obtenues par mesure de diffusion de la lumière ($\bar{M}_p$), plutôt que celles obtenues par osmométrie ($\bar{M}_n$) ; cependant, si la répartition des masses est étroite, $\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n}$ est peu différent de 1 et on a donc :

$$\bar{M}_n \neq \bar{M}_v \neq \bar{M}_p$$

Il est alors possible de déterminer K et α avec les masses moléculaires en nombre.

Pour un certain nombre d'échantillons de poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) obtenus par amorçage à l'aide du n-butyl-lithium dont la répartition des masses est étroite puisque le rapport $\frac{\text{vitesse d'amorçage}}{\text{vitesse de propagation}}$ est élevé, nous avons mesuré la viscosité intrinsèque et la masse en nombre : en portant $\text{Log } [\eta]$ en fonction de $\text{Log } [M_n]$, la droite obtenue permet de déterminer les coefficients K et α et on a la relation :

$$[\eta] = 4.10^{-5} M^{0,86}$$

La viscosité intrinsèque, même si elle ne conduit pas à l'établissement de la relation de Mark-Houwink, permet la comparaison indirecte des masses moléculaires de polymères semblables (même catalyseur, même degré de branchement ...) ; nous l'avons systématiquement déterminée pour tous les échantillons de poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) atactique, obtenus par amorçage

cationique ou anionique (mesure faite à 30°C dans le benzène).

Le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 cis cristallin étant peu soluble à température ambiante, les mesures ont été faites à 77°C dans la décaline ; seuls quelques échantillons ont été analysés et les viscosités obtenues ($0,12 \leq [\eta] \leq 0,26$) montrent que les masses sont en général faibles. La mauvaise solubilité du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 trans cristallin, même à 130°C, n'a pas permis la détermination de $[\eta]$.

Pour le $M_{4P_{13}}$, les viscosités intrinsèques des polymères obtenus par amorçage cationique sont très faibles ($\eta < 0,1$) ; par contre, pour les polymères obtenus à l'aide des catalyseurs de Ziegler-Natta, elles sont sensiblement plus élevées que dans le cas du $M_{2P_{13}}$ (tableau XVII).

4-12. Diffusion de la lumière et polymolécularité

Le rapport $\frac{M_p}{M_n}$ permettant d'évaluer la polymolécularité d'un polymère, il était intéressant de déterminer la masse moléculaire moyenne en poids d'échantillons de poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 trans atactique en vue d'une estimation de la distribution des masses moléculaires.

On sait que l'intensité lumineuse diffusée par une solution très diluée de polymère est liée à la masse moléculaire par la relation :

$$\frac{KC}{\alpha \cdot I_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_p} \cdot p^{-1}(\theta) + 2 BC$$

où C est la concentration du soluté, α un coefficient angulaire, I_θ la différence entre l'intensité diffusée par la solution et le solvant à l'angle θ et $\bar{M}_p$ la masse moléculaire moyenne en poids du polymère ; B, deuxième coefficient du viriel, caractérise les interactions entre les molécules de polymère et de solvant. $p^{-1}(\theta)$ est une fonction représentative de la variation angulaire de l'intensité diffusée et dépend de la forme et de la taille des

molécules. Pour des particules dont les dimensions sont faibles par rapport à la longueur d'onde λ utilisée ($\ll \frac{\lambda}{20}$), $p^{-1}(\theta) = 1$ quelle que soit la valeur de θ ; lorsque les dimensions des molécules sont comparables à λ , $p^{-1}(\theta) = 1$ si $\theta = 0$, d'où la nécessité d'extrapoler les résultats à angle nul.

Le coefficient K est proportionnel au carré de la quantité $\frac{dn}{dc}$ qui représente la différence d'indice de réfraction entre la solution de polymère et le solvant. Plus la valeur de $\frac{dn}{dc}$ est élevée, plus l'intensité diffusée par la solution aux faibles concentrations est forte, d'où une meilleure précision de la mesure ; la détermination est faite en mesurant l'indice de réfraction à 20°C de solutions de concentrations différentes ; dans la série de solvants étudiés, c'est le n-hexane qui conduit à la valeur la plus élevée de $\frac{dn}{dc} = 0,158 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \pm 0,001$.

Dans le tableau XVIII sont rassemblés les résultats des mesures de la masse en poids de quatre échantillons obtenus par amorçage cationique.

TABLEAU XVIII

échantillon	$[\eta] \text{ dl.g}^{-1}$ benzène 30°C	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_p$	$\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n}$
1	2,34	430.000	# 650.000	1,49
2	1,16	79.000	120.000	1,52
3	0,63	34.000	57.000	1,67
4	0,37	# 20.000	31.000	1,55

Le rapport $\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n}$ est inférieur à 2, ce qui est l'indication d'une répartition étroite des masses moléculaires. Dans le premier échantillon, la centrifugation a entraîné l'élimination d'environ 10 % du polymère ; si l'on

considère que cette partie renfermait les plus hautes masses moléculaires, l'estimation de la masse en poids et de la polymolécularité de cet échantillon peut être entachée d'une erreur appréciable. Pour les autres échantillons, la solubilité est totale mais la masse en nombre ne peut être que raisonnablement approchée dans le quatrième cas : elle est en effet proche de la limite inférieure de résolution de l'osmomètre utilisé.

4-2. MICROSTRUCTURES

La détermination des microstructures a été faite en utilisant conjointement la spectroscopie infra-rouge et la résonance magnétique nucléaire.

4-21. Infra-rouge

La spectroscopie infra-rouge permet théoriquement la détermination quantitative du pourcentage des différents motifs qui composent la microstructure d'un polymère. Cependant, le spectre est généralement complexe et les bandes caractéristiques d'une part, les coefficients d'absorption d'autre part doivent être déterminés pour chaque type de polymère ; ceci nécessite d'avoir à sa disposition pour un étalonnage préalable, des échantillons ne contenant qu'un seul des différents motifs possibles ; la complexité du problème est illustrée par le cas du polyisoprène où la méthode initialement proposée par Binder (79) est en défaut quand le polymère n'a pas une stéréorégularité élevée et où celle plus récente de Ciampelli et coll. (80) est encore discutée.

Pour les polyméthylpentadiènes, nous n'avons pas cherché à faire par infra-rouge des déterminations quantitatives, mais simplement à identifier les différents types d'enchaînement présents. Les figures 14 à 18 représentent les spectres des différents polymères et dans le tableau XIX sont rassemblées les fréquences caractéristiques.

TABLEAU XIX

Fréquences caractéristiques d'absorption infra-rouge
des poly(méthylpentadiènes)

(exprimées en nombre d'onde : cm^{-1})

Poly(méthyl-2-pentadiène-1,3)		Poly(méthyl-4-pentadiène-1,3)	
1,4 cis cristallin	1,4 trans cristallin	1,2 isotactique	1,4 trans amorphe
1455 (intense)	1455 (intense)	1455 (intense)	1460 (intense)
1375 (intense)	1382] 1369] (intense)	1375 (intense)	1380] 1363] (intense)
		1330] 1315] (moyenne)	1330 (très faible)
1313] 1270] 1207] 1130] (très faible)	1317] 1300] 1273] 1217] 1182] (très faible)	1265] 1240] 1210] 1175] (faible)	
		1122 (moyenne)	1180 (faible)
		1100 (faible)	
1090 (intense)	1090 (intense)	1060 (intense)	1050 (faible)
1025 (moyenne)	1015 (faible)	1035 (faible)	
1000 (moyenne)	990 (moyenne)	980 (moyenne)	972 (intense)
947] 932] (moyenne)	935 (moyenne)	930 (faible)	935] 917] (très faible)
860] 841] (intense)	877 (intense)	880 (faible)	870] 840]
	804 (intense)	835 (intense)	
		785 (faible)	

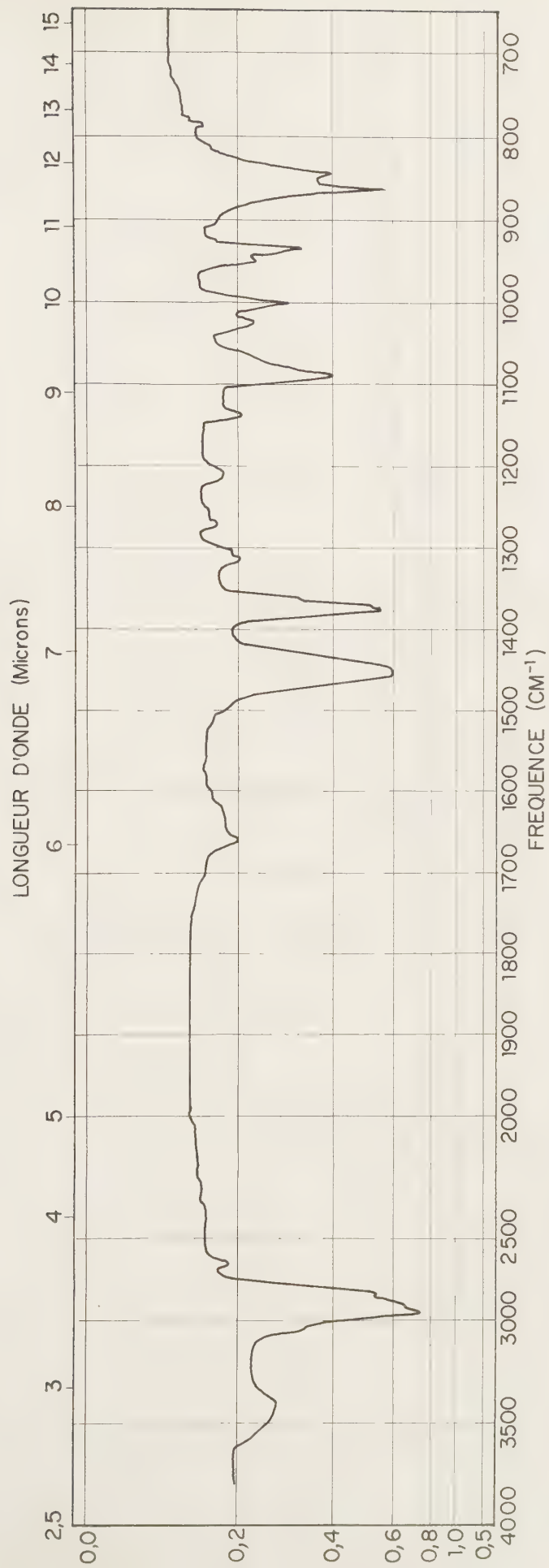


Figure 14 - Spectre I.R. du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3 trans)
1,4 cis cristallin.
(Polymère obtenu par amorçage par $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$)

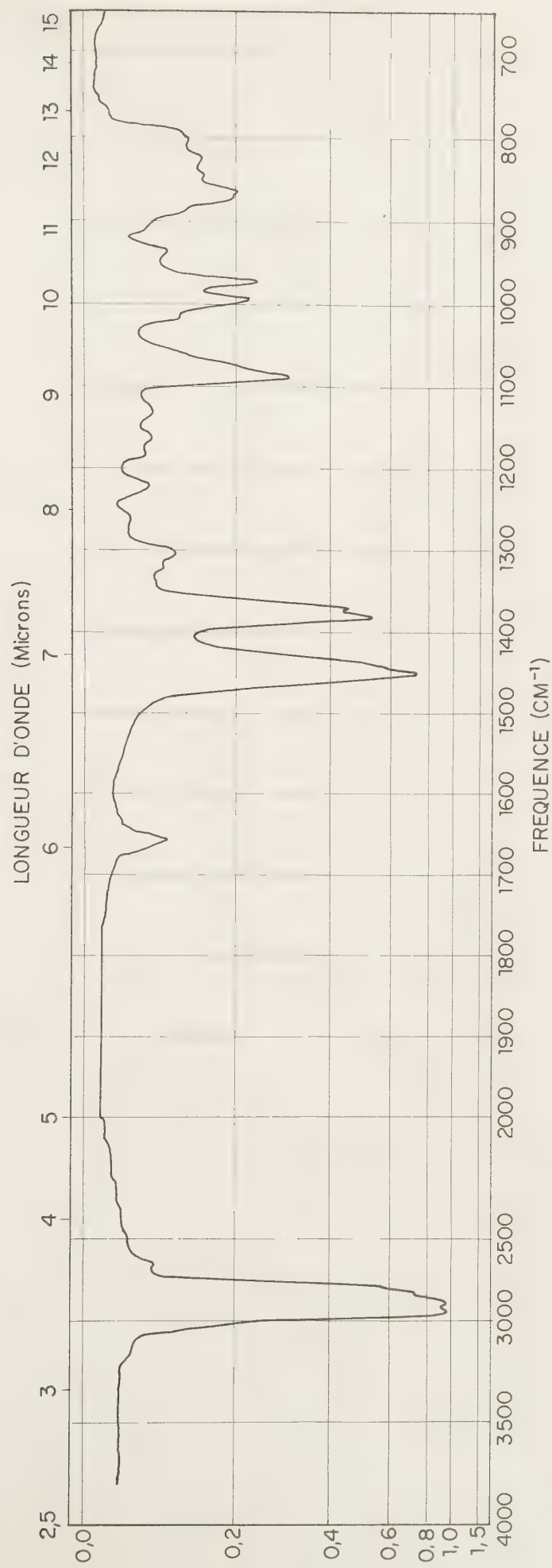


Figure 15 - Spectre I.R. du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3 trans)
1,4 trans atactique.
(Polymère obtenu par amorçage cationique)

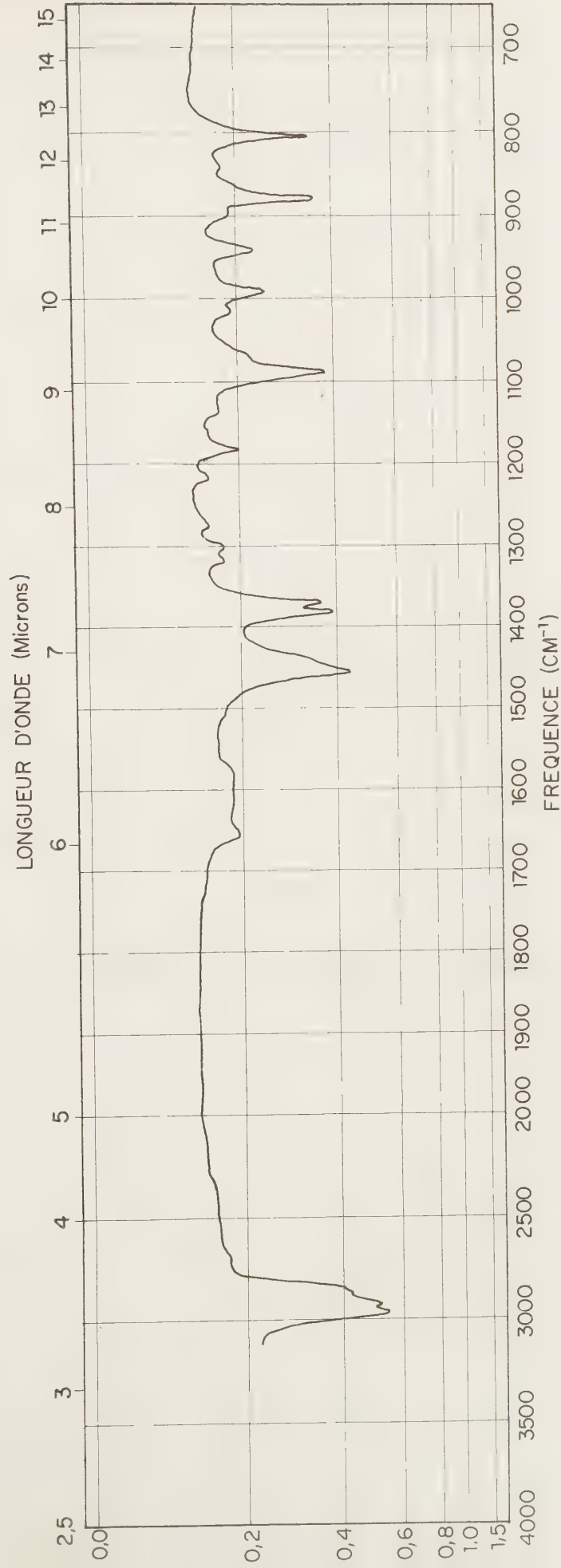


Figure 16 - Spectre I.R. du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3 trans)
 1,4 trans cristallin (pastille KBr).
 (polymère obtenu par amorçage par $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$).

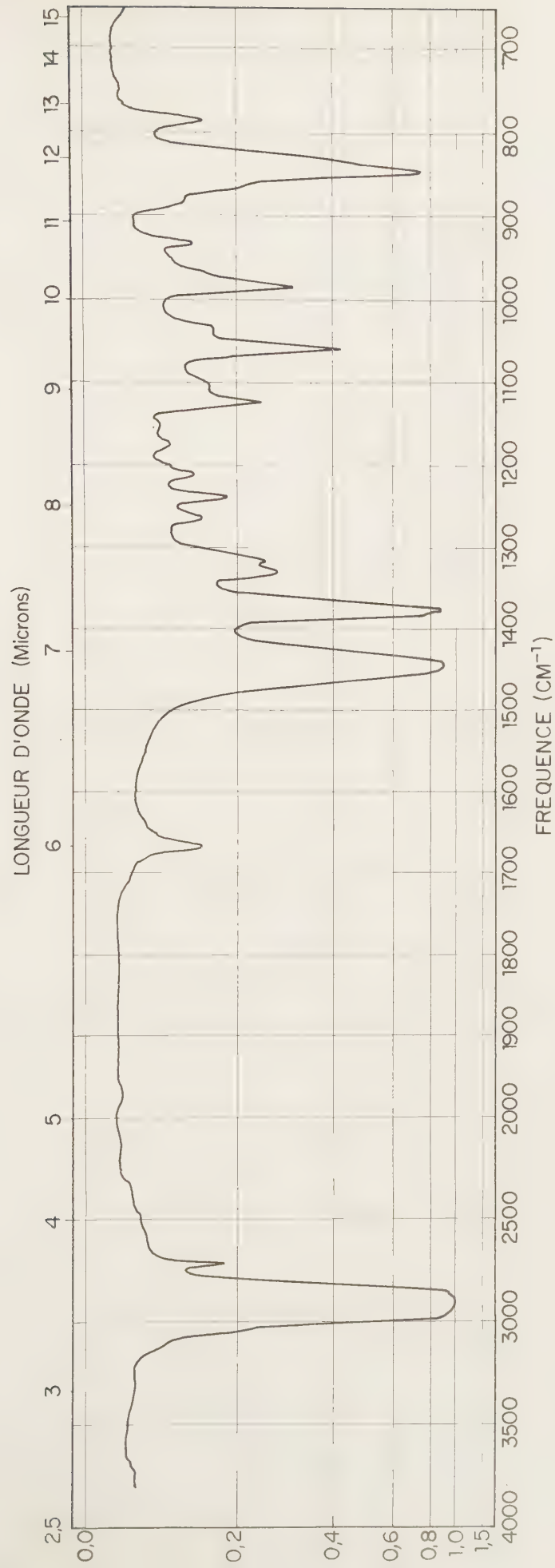


Figure 17 - Spectre I.R. du poly(méthyl-4-pentadiène-1,3)
1,2 isotactique (film).
(Polymère obtenu par amorçage par $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$)

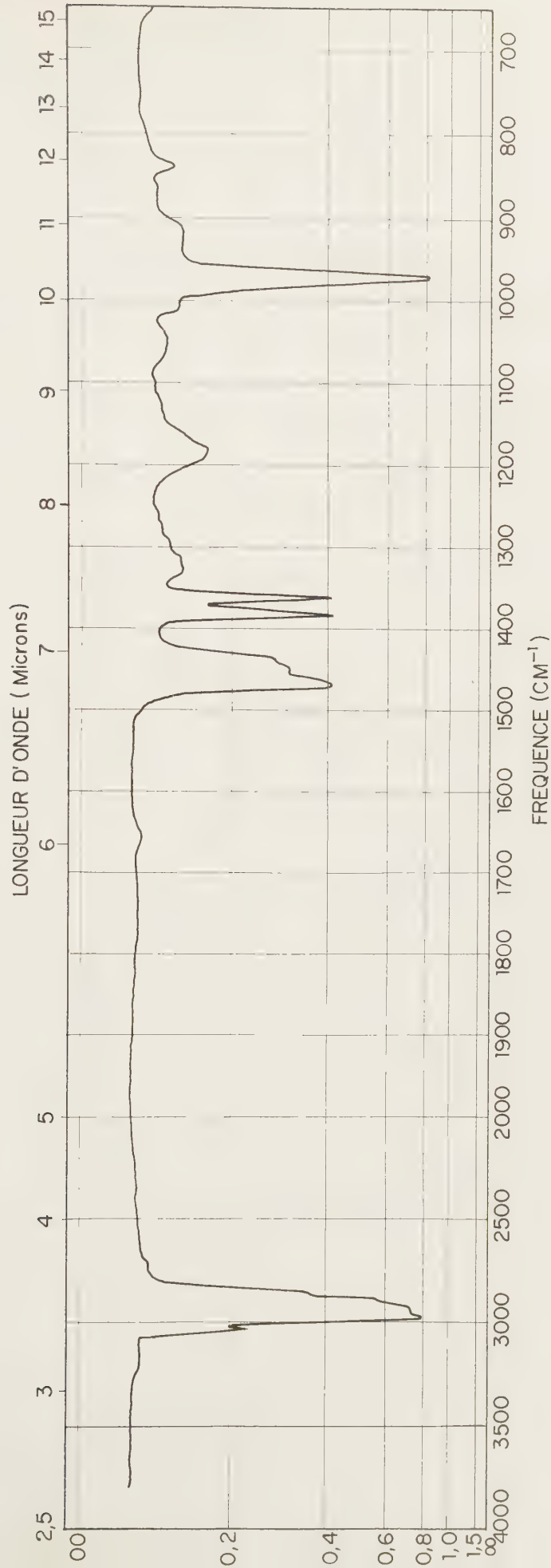


Figure 18. - Spectre I.R. du poly(méthyl-4-pentadiène-1,3)
1,4 trans (film)
(Polymère obtenu par amorçage par le n-butyl-lithium)

L'identification d'un poly(méthyl-2-pentadiène-1,3 trans) sur la base du spectre infra-rouge peut alors se faire de la façon suivante :

- la forme 1,2 est caractérisée par une bande à 970 cm^{-1} due au groupement $-\text{CH}=\text{CH}-$ trans ; cette bande dont le coefficient d'absorption est élevé, apparaît même pour des concentrations faibles en motifs 1,2.

- la forme 3,4 se traduit par une bande à 888 cm^{-1} due au groupe isopropylidène $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} -$ (81) (82) (l'absence de cette bande sur les spectres de tous nos échantillons montre qu'il n'y a jamais d'addition 3,4).

- la distinction entre les enchaînements 1,4 cis et 1,4 trans se fait en examinant la zone comprise entre 1365 et 1385 cm^{-1} d'une part, et celle comprise entre 800 et 880 cm^{-1} d'autre part ; la forme 1,4 cis donne une bande simple à 1375 cm^{-1} provenant de la superposition des absorptions dues aux deux groupes méthyles ; pour la forme 1,4 trans, le groupe méthyle porté par le carbone éthylénique absorbe à une fréquence légèrement plus élevée et on observe deux bandes distinctes, à 1382 et 1369 cm^{-1} . On sait que la position de la bande d'absorption du groupe méthyle porté par le carbone éthylénique est utilisée pour doser le pourcentage des formes cis ou trans du polyisoprène 1,4 (80) (82). Dans la région de 800 à 880 cm^{-1} , on observe un doublet d'inégale intensité à 841 et 860 cm^{-1} pour la forme 1,4 cis et deux bandes bien distinctes (804 et 877 cm^{-1}) pour la forme 1,4 trans. D'autres différences, moins caractéristiques peuvent également être relevées, en particulier la présence d'une seule bande d'intensité moyenne à 935 cm^{-1} pour la forme 1,4 trans alors qu'on observe un doublet (947 et 932 cm^{-1}) pour la forme 1,4 cis.

- dans le cas des polymères atactiques les bandes sont en général moins bien résolues et certaines peuvent même disparaître complètement : dans le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 trans atactique, au lieu de deux raies distinctes à 877 et 804 cm^{-1} , on observe un massif complexe comprenant

au moins quatre raies mal résolues ($870, 840, 825, 800 \text{ cm}^{-1}$) ; la bande à 970 cm^{-1} que l'on rencontre dans presque tous les spectres de poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 trans atactique est due au faible pourcentage de motifs 1,2 présents.

Les polymères obtenus par amorçage à l'aide du n-butyl-lithium contiennent des proportions sensiblement équivalentes de formes 1,4 cis et 1,4 trans ; les groupes méthyles donnent une bande unique dont le maximum est sensiblement à 1375 cm^{-1} (il s'agit de la superposition de trois bandes non résolues : méthyle sur carbone saturé, 1369 cm^{-1} , méthyle cis sur carbone éthylénique, 1375 cm^{-1} , méthyle trans sur carbone éthylénique, 1382) ; on observe comme précédemment vers 950 cm^{-1} un massif d'absorption complexe dont la largeur et la forme indiquent la présence en proportions notables d'unités 1,4 trans.

L'identification des poly(méthyl-4-pentadiène-1,3) par spectroscopie infrarouge est aisée et peut se faire par analogie avec les spectres du polybutadiène et du polypentadiène-1,3. La forme 1,2 se caractérise par la présence d'une bande intense à 1375 cm^{-1} et une autre à 835 cm^{-1} . Dans les formes 1,4, la bande à 1375 cm^{-1} est remplacée par un doublet d'égale intensité (1380 et 1363 cm^{-1}) dû aux déformations des liaisons CH des groupes méthyles portés

par le carbone saturé $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$; ce même groupement est à l'origine d'une large bande à 1170 cm^{-1} qu'on peut attribuer aux vibrations des liaisons carbone-carbone ; la distinction entre les formes 1,4 cis et 1,4 trans est faite à partir de l'absorption du groupement $-\text{CH}=\text{CH}-$ (allongement et déformation des liaisons C-H), à $730-665 \text{ cm}^{-1}$ pour le cis, et $980-960 \text{ cm}^{-1}$ pour le trans. Dans le cas des poly(méthyl-4-pentadiène-1,3) obtenus par amorçage par le n-butyl-lithium, la présence d'une forte absorption à 970 cm^{-1} et l'absence de pic entre 600 et 750 cm^{-1} montre que la forme 1,4 est uniquement du type "trans".

L'examen des spectres montre que la présence de formes 1,2 est difficilement décelable dans un polymère contenant plus de 80 % de formes 1,4 ; par contre, la forme 1,4, grâce au coefficient d'absorption élevé de la bande à 970 cm^{-1} , est facile à détecter dans un polymère riche en 1,2. La forme 3,4 qui se caractérise par la présence de groupes vinyliques n'a pas été mise en évidence.

La spectroscopie infra-rouge, si elle conduit à l'identification de la forme majoritaire, et à la détection éventuelle des formes présentes en faible quantité, ne permet cependant pas de dosage quantitatif ; nous allons voir que celui-ci est possible par résonance magnétique nucléaire.

4-22. Résonance magnétique nucléaire

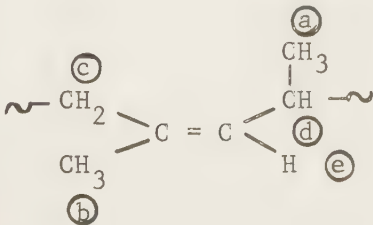
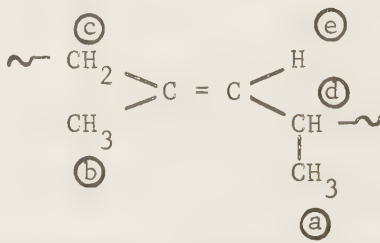
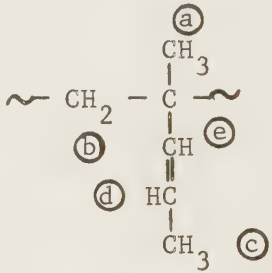
• Poly(méthyl-2-pentadiène-1,3)

La méthode utilisée est adaptée aux polymères dont les unités monomères ont l'une des trois formes suivantes : 1,4 cis, 1,4 trans, 1,2. Les déplacements chimiques des différents protons sont donnés dans le tableau XX ; pour la forme 1,2, les valeurs, mises à part celles des protons d, sont déduites des comparaisons faites avec les polyisoprènes 1,2 et 3,4. Les déplacements chimiques dans le benzène sont légèrement supérieurs à ceux observés dans le tétrachlorure de carbone. Quel que soit le solvant, le groupe méthyle porté par le carbone éthylénique absorbe à des champs légèrement plus faibles s'il est "cis" que s'il est "trans" (la différence est d'environ 6 cps dans le benzène, et de 4 cps dans le tétrachlorure de carbone) et c'est sur cette différence que peut se faire l'évaluation des quantités relatives des formes cis et trans.

La détermination se fait alors de la façon suivante : le pourcentage relatif des formes 1,2 et 1,4 totale est évalué à l'aide des bandes de résonance dans les champs faibles des protons portés par les carbones éthyléniques en tenant compte du fait que ces bandes représentent respectivement

TABLEAU XX

Déplacements chimiques en ppm des protons des
poly(méthyl-2-pentadiène-1,3 trans).

Unités monomères					
			1,4 cis	1,4 trans	1,2
protons	1,4 cis		1,4 trans		1,2 (estimation)
	CCl ₄ à 65°C	C ₆ H ₆ à 70°C	CCl ₄ à 65°C	C ₆ H ₆ à 70°C	
Ⓐ	0,90 doublet	1,06 doublet	0,90 doublet	1,06 doublet	0,85 singulet
Ⓑ	1,69 singulet	1,82 singulet	1,62 singulet	1,71 singulet	1,4
Ⓒ	1,90 multiplet	2,05 multiplet	1,95 multiplet	2,10 multiplet	1,60 doublet
Ⓓ	2,50 multiplet	2,50 multiplet	2,65 multiplet	2,65 multiplet	} 5,30
Ⓔ	4,95 doublet	5,15 doublet	4,95 doublet	5,15 doublet	

Dans le cas des multiplets, le déplacement chimique indiqué correspond à la médiane de l'ensemble des raies.

un proton pour les formes 1,4 et deux protons pour la forme 1,2. La quantité relative de motifs 1,4 cis et 1,4 trans est calculée en faisant le rapport des aires (ou des hauteurs) des pics du groupe méthyle porté par le carbone éthylénique : dans le cas où une seule des formes 1,4 est présente, l'indétermination sur sa nature est levée par l'examen du spectre infra-rouge ; l'évaluation est précise

a/ s'il y a plus de 10 % de la forme 1,4 la moins concentrée ;

b/ s'il y a moins de 10 % de forme 1,2 dont les protons "c" doivent résonner vers 1,6 ppm et peuvent provoquer une erreur d'estimation dans le pourcentage relatif 1,4 cis, 1,4 trans.

La deuxième condition est remplie pour tous les poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) que nous avons synthétisés. Quant à la première, elle implique que plus le polymère est riche en l'une des formes 1,4, plus l'estimation pour l'autre forme devient imprécise : dans certains échantillons très riches en l'une des formes, la présence de l'autre ne peut être décelée que grâce à la dissymétrie de la base du pic à 1,7 ppm. ; dans ce cas le dosage quantitatif de la forme présente en faible quantité est impossible.

Il est souvent utile de faire deux déterminations : l'une sur une solution de polymère dans le tétrachlorure de carbone qui permet de mesurer avec une bonne précision le pourcentage des formes 1,2 et 1,4 totale dans la région de 5 à 5,7 ppm ; l'autre, sur une solution de polymère dans le benzène où la résolution des pics dus aux protons du groupe méthyle cis ou trans (1,7 à 1,8 ppm) est meilleure.

Les conditions opératoires dépendent du polymère étudié ; on opère à température ambiante pour les poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 trans (ou cis + trans) atactiques et à 70°C pour le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 cis cristallin. Par contre, le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 trans cristallin n'est soluble qu'à partir de 130°C environ ce qui a nécessité

l'emploi de solvants différents : chlorobenzène ou, mieux, naphtalène, ce dernier permettant d'opérer à 150°C.

o Poly(méthyl-4-pentadiène-1,3)

La R.M.N. permet de doser les formes 1,2 et 1,4 totale sans pouvoir distinguer les formes 1,4 cis et 1,4 trans ; les groupes méthyles qui représentent six des dix protons de l'unité monomère donnent des raies importantes. Dans les formes 1,4 où ils ne subissent pas l'influence de la double liaison et sont portés par un carbone quaternaire, ils résonnent dans les champs forts (aux environs de 1 ppm) ; dans la forme 1,2, ils sont portés par un carbone éthylénique et résonnent vers les champs plus faibles ; on a rassemblé dans le tableau XXI, les déplacements chimiques observés pour les protons des formes 1,2 et 1,4.

On remarquera que les protons du groupe $=C \begin{matrix} \swarrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$ donnent trois bandes distinctes en solution dans CS_2 , et deux bandes, en solution dans C_6H_6 , dans le cas du polymère 1,2 atactique ; dans le cas du polymère 1,2 isotactique en solution dans le benzène, on n'observe qu'une seule bande. Les groupes méthylènes résonnent vers 1 à 1,4 ppm pour la forme 1,2 et vers 1,9 à 2,1 pour la forme 1,4 où l'interférence avec la double liaison déplace la résonance vers les champs plus faibles.

Le dosage d'un mélange des formes 1,2 et 1,4 se fait comme précédemment en considérant les protons portés par les carbones éthyléniques résonnant dans les champs faibles (5 à 5,5 ppm) : pour un polymère dissous dans le benzène, la bande à 5,5 ppm représente deux protons de la forme 1,4 et la bande à 5,1 ppm un proton de la forme 1,2 : le rapport des aires de ces deux bandes est égal au double du rapport $\frac{1,4}{1,2}$.

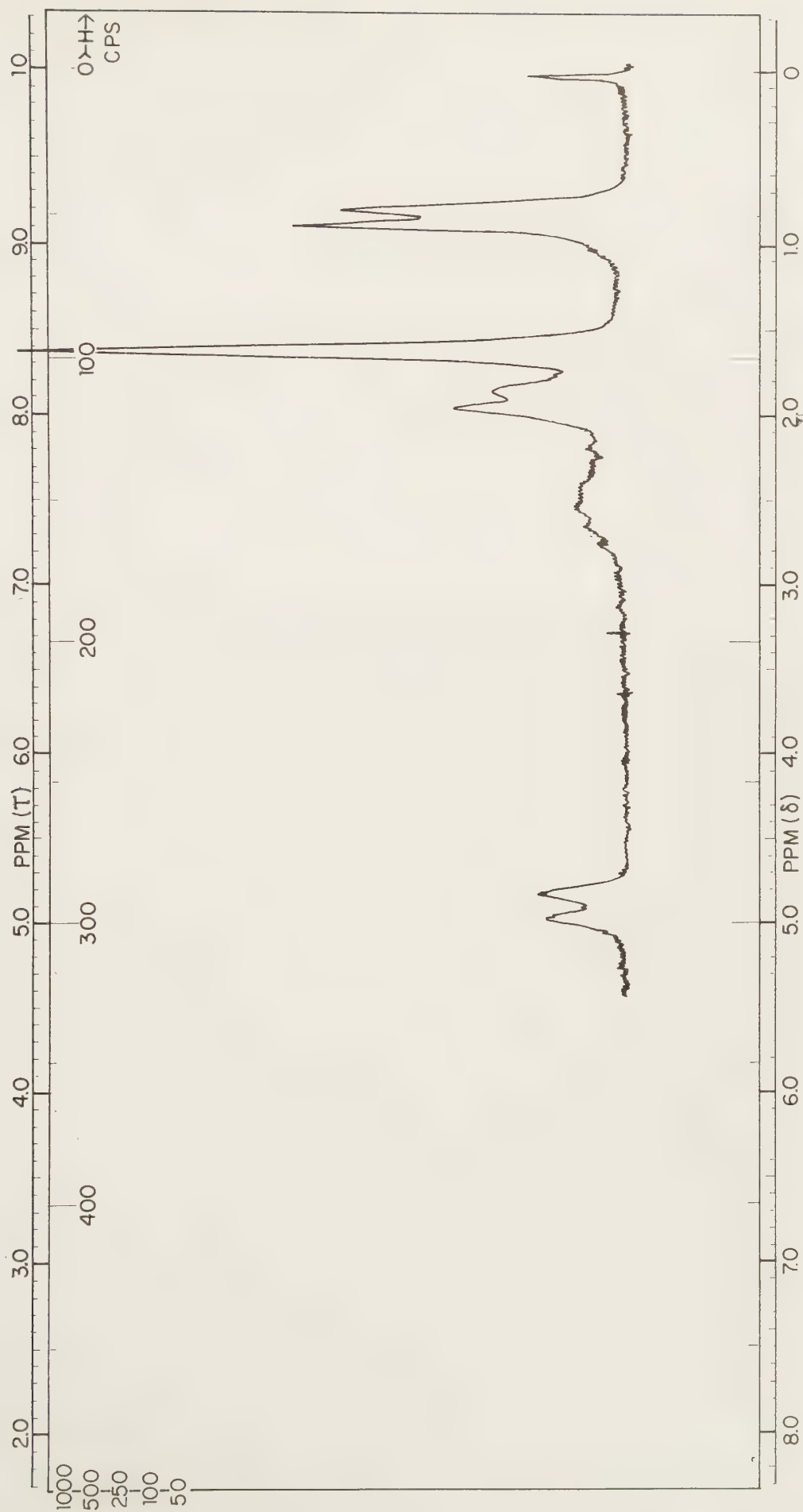


Figure 19 - Spectre de R.M.N. du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3 trans) 1,4 cis.
 (solution dans CCl_4)
 (Polymère obtenu par amorçage par $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$)

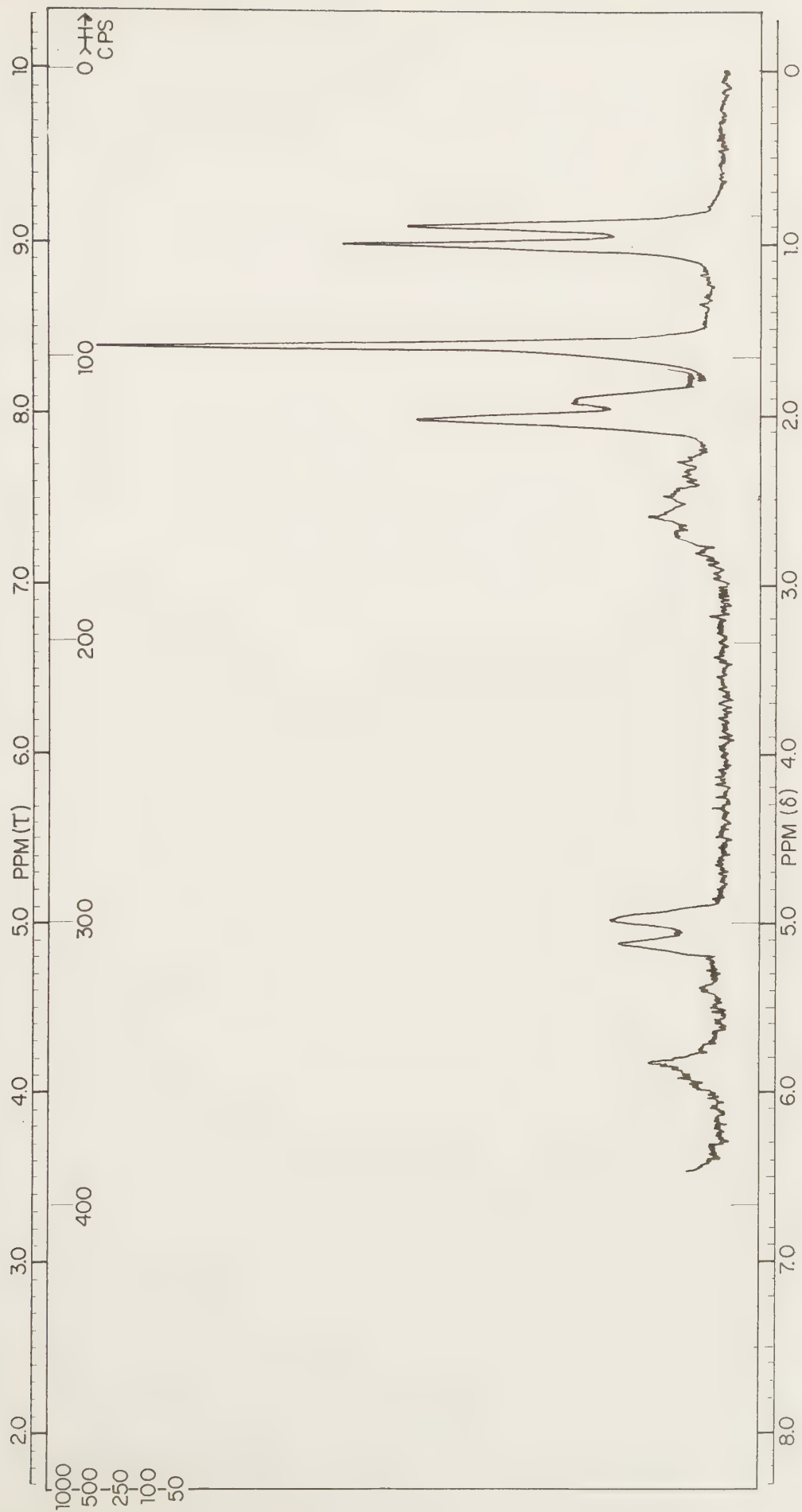


Figure 20 - Spectre de R.M.N. du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3 trans) 1,4 trans
 (solution dans C_6H_6)
 (Polymère obtenu par amorçage cationique).

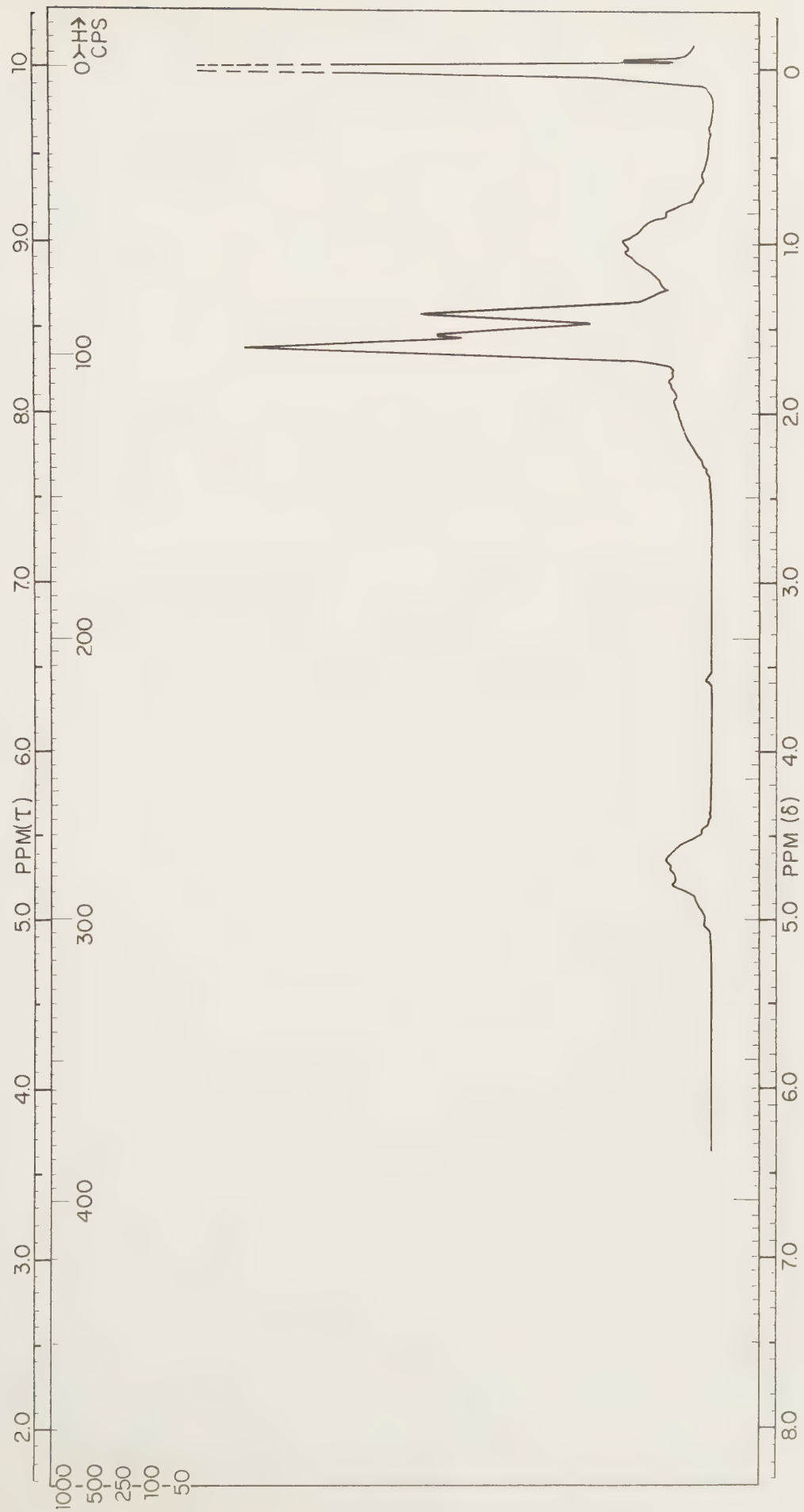


Figure 21 - Spectre de R.M.N. du poly(méthyl-4-pentadiène-1,3)
1,2 atactique (solution dans CCl_4)
(Polymère obtenu par amorçage par $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 - \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$)



Figure 22 - Spectre de R.M.N. du poly(méthyl-4-pentadiène-1,3) 1,4 trans
(solution dans CCl₄).
(Polymère obtenu par amorçage par le n-butyl-lithium).

TABLEAU XXI

Déplacements chimiques en ppm des protons des
poly(méthyl-4-pentadiène-1,3)

Unités monomères					
$\sim \overset{\textcircled{a}}{\text{CH}_2} - \overset{\textcircled{c}}{\text{CH}} = \overset{\textcircled{d}}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \sim \overset{\textcircled{b}}{\quad}$			$\sim \overset{\textcircled{a}}{\text{CH}_2} - \overset{\textcircled{c}}{\text{CH}} \sim \underset{\text{CH}}{\overset{\text{CH}}{\text{C}}} \overset{\textcircled{d}}{\quad} \overset{\textcircled{b}}{\text{CH}_3} - \text{C} - \text{CH}_3 \overset{\textcircled{b}}{\quad}$		
1,4			1,2		
protons	1,4		1,2 atactique		1,2 isotactique
	CCl ₄	C ₆ H ₆	CS ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆
Ⓐ	1,93 doublet	2,11 doublet	1,0 bande non résolue	1,4 bande non résolue	1,4 bande non résolue
Ⓑ	0,93	1,08	1,42 1,53 1,62	1,69 1,78	1,73
Ⓒ] - Ⓓ]	5,32 (massif complexe)	5,50 (massif complexe)	1,9 à 2,0 multiplet 4,7 (massif complexe)	2,15 multiplet 5,10	2,20 multiplet 5,10

Dans le cas des multiplets le déplacement chimique indiqué correspond à la médiatrice de l'ensemble des raies.

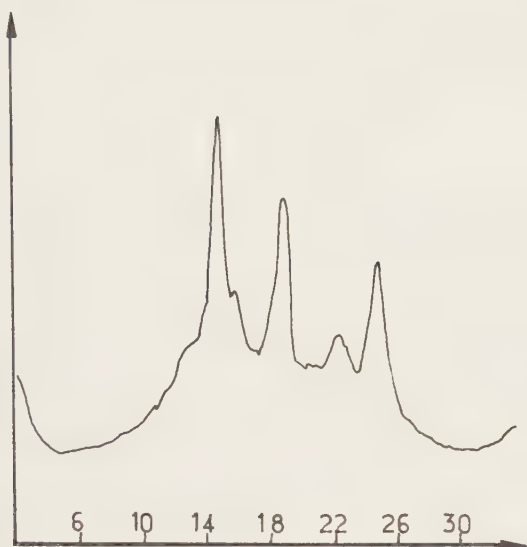
4-3. ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASES A L'ETAT SOLIDE - CRISTALLINITE

Les diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles de Bragg des différents polymères cristallins sont représentés sur la figure 23 ; le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 cis et le poly(méthyl-4-pentadiène-1,3) 1,2 isotactique (système catalytique : $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$) sont obtenus directement sous forme cristalline (figure 23, a et b). Le polymère 1,4 trans (système catalytique : $\text{VCl}_3 - \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$) n'est cristallin qu'après recuit et refroidissement : le diagramme c (figure 23), relatif au polymère simplement débarrassé du catalyseur par lavage au méthanol et séché sous vide à 70°C, montre que le produit est amorphe, alors que le diagramme d après fusion et recuit à température ambiante de l'échantillon, présente une cristallinité élevée. L'étude de ce polymère par analyse thermique différentielle met en évidence l'existence de deux transitions (pic I entre 182,4 et 188,2°C ; pic II entre 192 et 194,8°C, ce dernier correspondant à la fusion). Si l'on fait subir à l'échantillon un traitement thermique comprenant plusieurs fois le même cycle : fusion à $t > 200^\circ\text{C}$, refroidissement à 150°C, on constate :

- que l'aire du pic I diminue, en même temps qu'il se déplace légèrement vers les températures plus élevées (de 182,4 à 188,2°C),

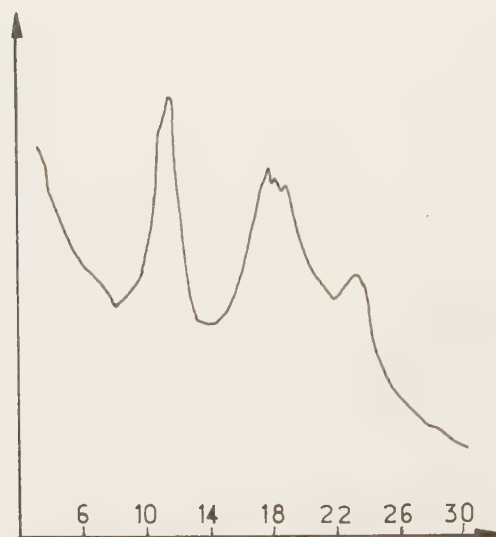
- que l'aire du pic II reste approximativement inchangée ; il se déplace également, mais dans des proportions plus faibles, vers les températures plus élevées (de 192 à 194,8°C).

Si le même échantillon est fondu à 200°C, maintenu pendant 10 minutes à cette température, puis recuit 4 heures à 180°C et une nuit à 20°C, on observe à nouveau les deux transitions à 186°C et 192,4°C, respectivement. Une tentative faite pour essayer de confirmer la présence de deux formes cristallines par diffraction X n'a pas pu être menée à bien en raison de l'imprécision du contrôle de température de l'appareil utilisé ;



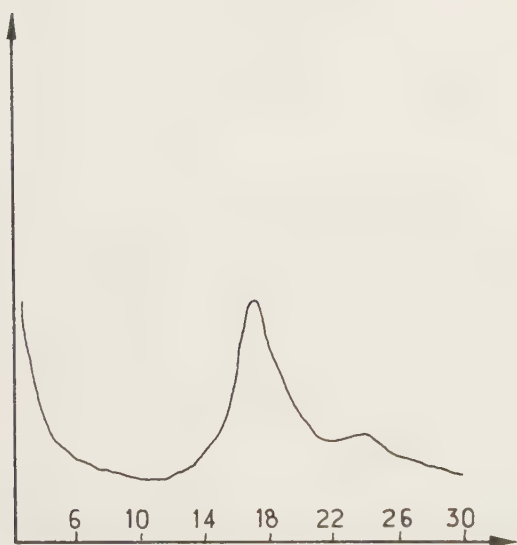
a/ Poly(méthyl-2-pentadiène-1,3 trans)
1,4 cis.

(système catalytique : $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$)

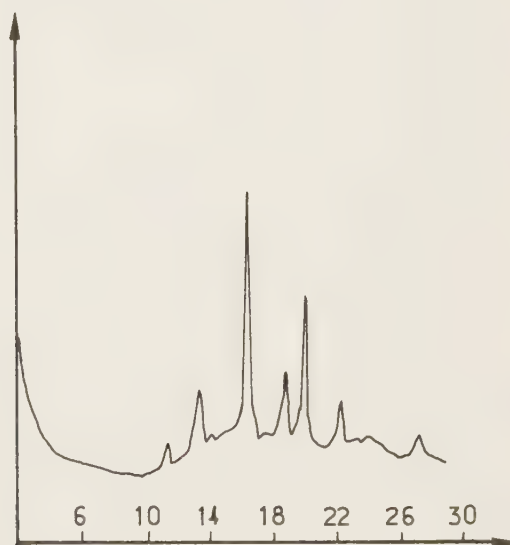


b/ Poly(méthyl-4-pentadiène-1,3)
1,2 isotactique.

(système catalytique : $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$)



c/ Sans traitement thermique.



d/ Après fusion et recristallisation

Poly(méthyl-2-pentadiène-1,3 trans) 1,4 trans
(système catalytique : $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 - \text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$)

Figure 23 - Diagrammes de diffraction des rayons X
des poly(méthylpentadiènes).

néanmoins, on peut observer sur les diagrammes obtenus entre la température ambiante et 200°C, l'apparition de raies de diffraction vers 160-170°C, puis leur disparition progressive vers 180-190°C ; si l'on effectue sur l'appareil de rayons X un cycle thermique analogue à celui réalisé en analyse thermique différentielle, la cristallinité est augmentée mais les raies observées et leurs positions restent les mêmes.

Le fait que la cristallinité n'apparaisse qu'après traitement thermique tend à prouver que le polymère, dans le milieu de réaction, se trouve sous une forme microcristalline, qui ne donne qu'un diagramme de diffraction amorphe ; un réarrangement des microcristaux a lieu progressivement par recuit et conduit, à partir de 160-170°C à la forme cristalline bien organisée. L'existence de deux transitions peut être attribuée à deux formes cristallines différentes dont la mise en évidence par diffraction X nécessiterait un contrôle rigoureux ($\pm 1^\circ\text{C}$) de la température, étant donné le faible intervalle de température qui les sépare ($\approx 6^\circ\text{C}$).

Enfin, notons que la faiblesse des masses moléculaires ne nous a pas permis pour les poly(méthyl-2-pentadiènes-1,3) cristallins de réaliser un diagramme de fibre pour déterminer la longueur du motif de répétition dans la direction d'allongement des chaînes, indispensable pour préciser le type de régularité (iso- ou syndiotactique) des carbones asymétriques.

4-4. PROPRIETES PHYSIQUES DES POLY(METHYLPENTADIENES)

Dans le tableau XXII sont rassemblées les propriétés physiques des divers poly(méthylpentadiènes) que nous avons synthétisés. La détermination des températures de transition vitreuse a été faite sur les échantillons amorphes par analyse thermique différentielle. Dans le cas du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) cette transition est, dans les mêmes conditions opératoires, beaucoup plus difficile à déceler que pour le polybutadiène-1,4 cis ou le

polyisoprène 1,4 cis, ceci pouvant être lié à une variation de chaleur spécifique plus faible, lors du passage de l'état vitreux à l'état liquide ; les températures déterminées varient de -78 à -64°C suivant que la masse moléculaire de l'échantillon est plus ou moins élevée ; il est intéressant d'observer que pour les masses les plus élevées, la température de transition vitreuse observée correspond sensiblement à celle du polyisoprène 1,4 cis.

TABLEAU XXII

Polymère	Aspect	Solubilité	Fusion °C*	Transition vitreuse °C*
poly(M ₂ P ₁₃) 1,4 trans atactique	faible masse : résineux forte masse : caoutchoutique.	solvant hydrocarboné à température ambiante.	—	-64 à -78
poly(M ₂ P ₁₃) 1,4 trans cristallin	poudreux	solvant hydrocarboné à 150°C (chlorobenzène ou naphtalène).	186 et 192	—
poly(M ₂ P ₁₃) 1,4 cis cristallin	poudreux	solvant hydrocarboné à 70°C.	164,5	—
poly(M ₄ P ₁₃) 1,2 atactique	résineux	solvant hydrocarboné à température ambiante.	—	-62
poly(M ₄ P ₁₃) 1,2 isotactique	fibreuse	solvant hydrocarboné à température ambiante.	152,8	

* Vitesse de chauffe : 2°C/minute.

5. DISCUSSION

Malgré le grand nombre de résultats concernant la polymérisation des diènes, la complexité des phénomènes observés et la diversité des facteurs qui peuvent influencer la réactivité d'un monomère, ou la microstructure du polymère qui en découle, n'ont pas permis de définir des règles générales.

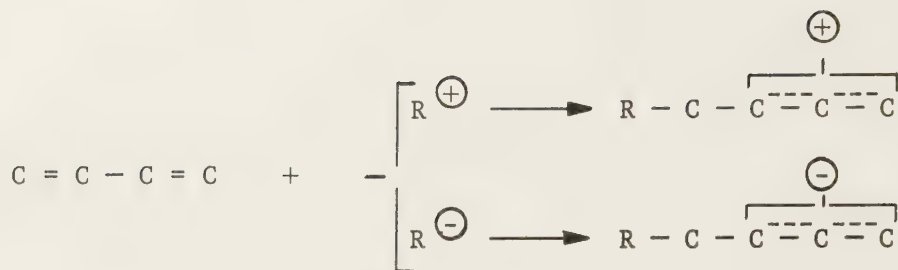
Notre but est d'essayer de dégager, à la lumière des résultats obtenus dans la polymérisation des méthylpentadiènes, en les comparant à ceux connus antérieurement sur la polymérisation d'autres dioléfinés, un certain nombre de règles qui lient la structure des monomères à leur réactivité et à leur mode d'enchaînement sous l'effet d'amorceurs ioniques.

5-1. POLYMERISATION IONIQUE SANS MODIFICATION DE LA CONFORMATION DU MONOMERE

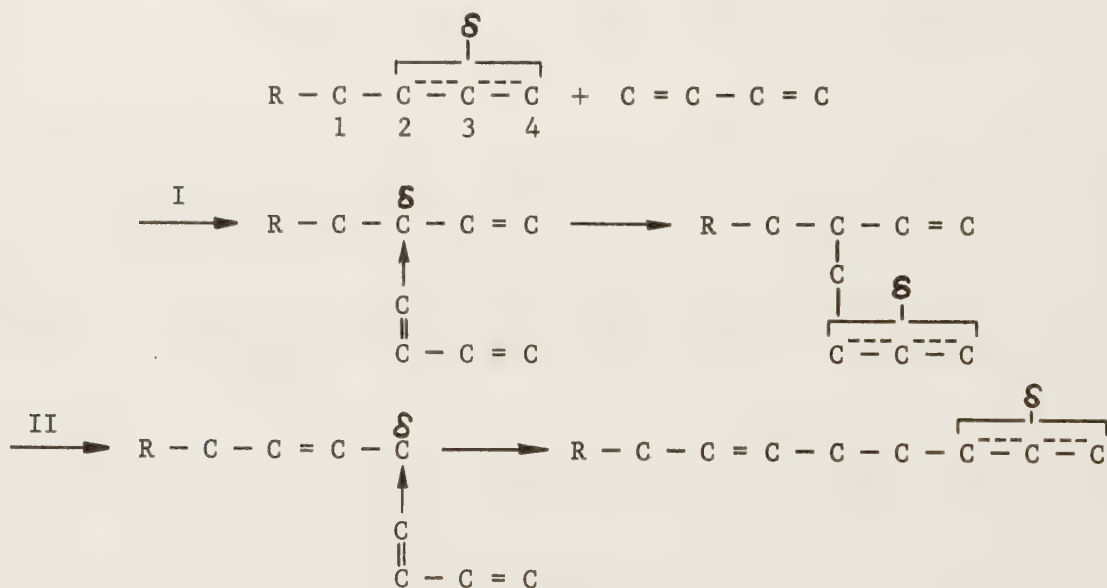
Dans la polymérisation purement ionique (cationique ou anionique), l'ion responsable de la croissance n'est pas (ou est peu) influencé par le voisinage plus ou moins étroit de l'ion conjugué, et à la limite, la nature du produit obtenu ne dépend que de la structure et de la réactivité du monomère d'une part, de l'ion auquel il donne naissance, d'autre part.

5-11. Caractères généraux de la polymérisation ionique

L'addition d'une charge sur un système de deux doubles liaisons conjuguées conduit à la formation d'un ion allylique :

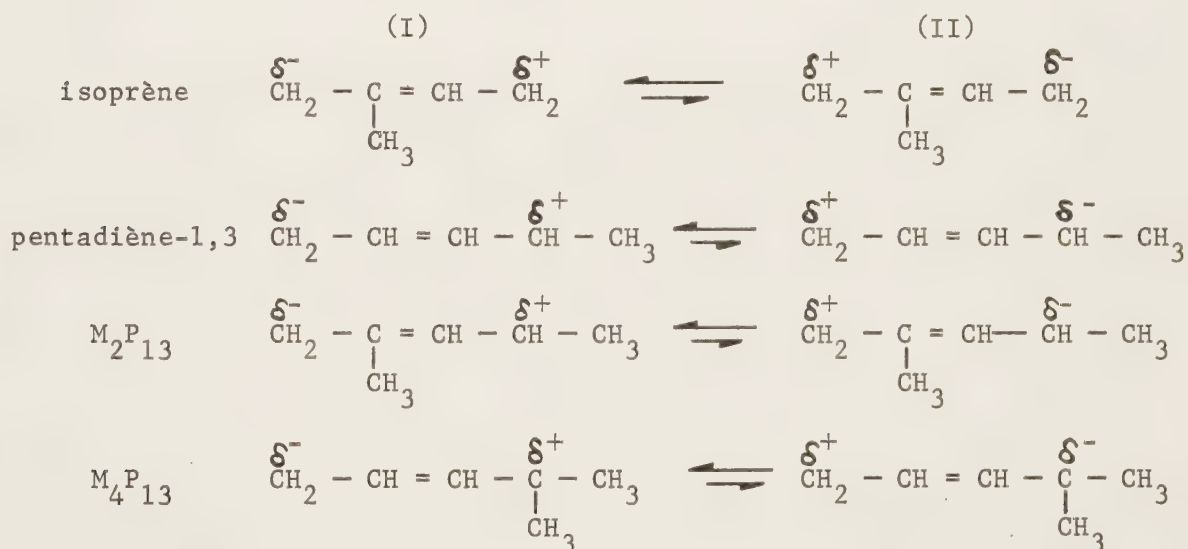


C'est de la stabilité de cet ion et de ses différentes possibilités de réaction avec le monomère que dépendra la structure du polymère. L'addition du monomère sur l'ion allylique (dont nous ne préciserons pas la charge δ) peut se faire selon les voies I et II :



l'ion allylique est délocalisé sur les carbones 2, 3 et 4 : si le monomère entrant se polarise avec le carbone 2, il y a localisation de la charge sur ce carbone et formation d'une unité 1,2 (voie I) ; si le monomère entrant réagit avec le carbone 4, il y a de la même façon formation d'une unité 1,4 (voie II) ; selon ce schéma, la configuration d'une unité donnée de la chaîne macromoléculaire est fonction de la façon dont l'unité suivante a réagi avec l'ion allylique.

Nous avons vu dans le chapitre I que les règles qui régissent la stabilité des carbocations et des carbanions sont approximativement inverses ; en outre la façon dont le monomère réagit avec un ion dépend de sa polarisabilité et de la charge de l'ion ; si la molécule est asymétriquement substituée, une des formes mésomères polaires a un "poids" supérieur à l'autre : elle réagira alors préférentiellement par une de ses extrémités avec un cation et par l'autre avec un anion ; les formes mésomères des monomères asymétriquement substitués sont les suivantes :



Pour les trois dernières dioléfines, la stabilité de la forme (I) par rapport à la forme (II) s'explique aisément par l'effet inductif des méthyles qui peut stabiliser une charge positive sur le carbone "4" ; dans le cas de l'isoprène, la forme (I) est plus stable par suite de la transmission de l'effet donneur du groupe méthyle à l'extrémité la plus proche de la chaîne. Dans certains cas --isoprène et M_2P_{13} , en particulier-- la différence de charge entre les deux carbones extrêmes peut être assez faible pour que des inversions aient lieu. En règle générale, la réaction se fera avec la forme mésomère la plus réactive de l'ion allylique, c'est-à-dire celle où la localisation de la charge conduit à l'ion le moins stable : pour un carbocation, c'est la forme la moins substituée, pour un carbanion, c'est la plus substituée.

Nous examinerons maintenant le cas de la polymérisation cationique, puis de la polymérisation anionique pure, c'est-à-dire par les métaux alcalins ou leurs dérivés organiques en milieu solvatant.

5-12. Polymérisation cationique

Dans le tableau XXIII sont rassemblés les ions allyliques formés à partir de diverses dioléfinés. Le carbocation allylique formé avec le butadiène n'est pas substitué, donc ni stabilisé, ni encombré ; les réactions intramoléculaires (cyclisation), et intermoléculaires (transferts de chaînes et branchements) sont favorisées et on obtient des polymères dont une forte proportion est insoluble par réticulation, et dont la partie soluble a perdu une fraction importante de son insaturation. Les ruptures de chaînes par élimination d'un proton et formation d'un système conjugué en bout de chaîne sont responsables des faibles masses moléculaires ; enfin, la faible différence de stabilité entre les deux formes mésomères de l'ion allylique conduit à une proportion non négligeable d'additions 1,2 (tableau I).

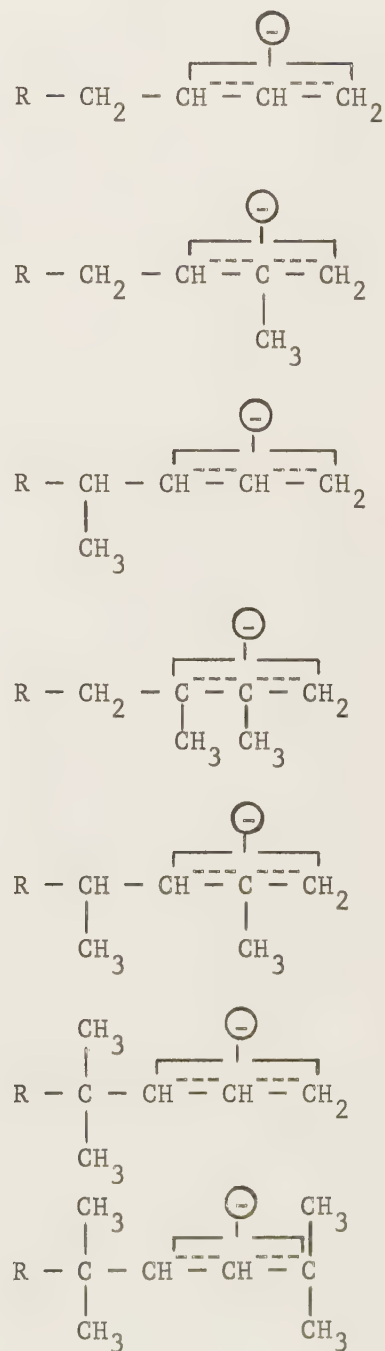
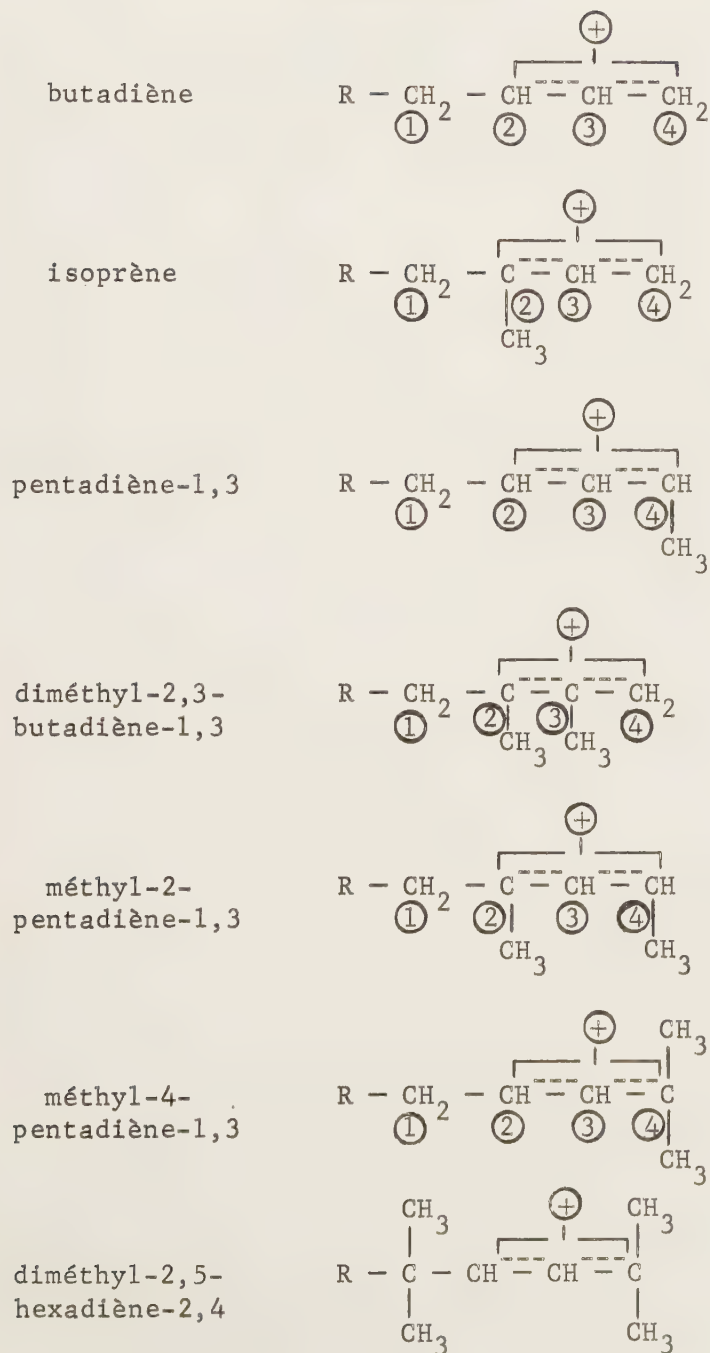
Dans le cas de l'isoprène et du pentadiène-1,3, le groupe méthyle porté par le carbocation allylique rend celui-ci plus stable ; avec l'isoprène, grâce à la stabilité du système quand la charge est localisée sur le carbone 2, l'addition 1,4 est fortement privilégiée ; dans le cas du pentadiène-1,3 on devrait s'attendre à un excédent de forme 1,2 ; cependant, la détermination faite par R.M.N. sur un échantillon polymérisé par $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ nous a donné environ 40 % d'addition 1,2 et 60 % d'addition 1,4 trans ; on peut supposer que, bien que le carbone 2 soit plus réactif, l'addition sur le carbone 4 est légèrement favorisée pour des raisons stériques.

Le carbocation allylique formé sur une unité M_2P_{13} est fortement stabilisé par la présence de deux substituants méthyles ; les réactions de désactivation (captation d'hydrure ou élimination de proton) seront moins fréquentes que dans les cas précédents et les masses moléculaires plus

TABLEAU XXIII

CARBOCATIONS

CARBANIONS



élevées. La forme mésomère dans laquelle la charge est portée par le carbone 2 étant plus stabilisée que celle où la charge est sur le carbone 4, l'addition a lieu principalement en 1,4.

Avec le M_4P_{13} , on se trouve dans la situation opposée : le carbone 4 porte deux groupes méthyles susceptibles de stabiliser fortement la charge positive ; cette stabilisation, jointe à l'encombrement stérique, fait que l'addition a lieu préférentiellement sur le carbone 2 et conduit à un polymère où la forme 1,2 est majoritaire ; les poids moléculaires beaucoup plus faibles que ceux du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) ($[\eta] \leq 0,1$) sont dus à la facilité plus grande d'éliminer un proton et de former une double liaison entre les carbones 1 et 2.

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude de la polymérisation cationique du diméthyl-2,3 butadiène-1,3. Néanmoins, la synthèse de poly(diméthylbutadiène) 1,4 trans cristallin par Teh Fu Yen (83) est faite avec le système catalytique $TiCl_4 - Al(iBu)_3$ dans les conditions où celui-ci montre une forte activité cationique ($\frac{Al}{Ti} = 0,25$). La cristallinité du polymère et sa viscosité élevée ($[\eta] = 0,5$ à $1,3$) indiquent, que, comme pour le M_2P_{13} , l'espèce active est stabilisée par les deux groupes méthyles.

Ainsi que nous l'avons noté dans le chapitre I, le diméthyl-2,5-hexadiène-2,4 donne cationiquement un polymère de masse élevée à structure régulièrement 1,4 trans (23) ; la faible réactivité du carbone 2 comparée à celle du même carbone du M_4P_{13} peut être attribuée à deux causes :

- l'encombrement stérique au voisinage du centre actif quand la charge est localisée sur le carbone 2, ajouté à l'encombrement du monomère qui porte deux groupes méthyles à chaque extrémité : ceci explique que l'addition se fasse surtout sur le carbone 4 et conduise à un enchaînement 1,4.

- l'absence d'hydrogène en α du carbocation allylique qui empêche la désactivation par formation d'une double liaison entre les carbones 1 et

2 ; la stabilité du carbocation permet ainsi l'obtention d'un polymère de masse élevée.

5-13. Polymérisation anionique

Les configurations les plus probables des carbanions allyliques, eu égard à la polarité des diènes, sont rassemblés dans le tableau XXIII. Nous avons déjà noté que, contrairement aux carbocations, la stabilité des carbanions était telle que les réactions secondaires (réarrangements, désactivations) étaient défavorisées par rapport à la réaction principale d'addition avec une molécule de monomère. En milieu ionisant, celle-ci a lieu essentiellement avec la forme mésomère du carbanion allylique la plus réactive, c'est-à-dire celle conduisant au carbanion le plus substitué : si l'on applique cette règle, on doit, dans la plupart des cas, obtenir des polymères dont la microstructure est de type vinylique : c'est effectivement ce que l'on observe dans le cas du butadiène ou de l'isoprène polymérisés par les métaux alcalins, ou leurs dérivés organiques, en milieu solvatant. Le changement de microstructure est particulièrement frappant quand on utilise les organo-lithiens : avec le butadiène polymérisé par l'éthyl-lithium, en milieu hydrocarboné l'addition de 1 % en volume de tétrahydrofurane fait passer le taux de forme 1,2 de 8,7 à 73 % ; en milieu T.H.F. pur, on obtient plus de 90 % de forme 1,2 ; avec l'isoprène, le pourcentage relativement important de forme 1,2 montre que la réaction du monomère avec un carbanion peut se faire avec les deux extrémités, l'excédent de motifs 3,4 indiquant néanmoins que la forme mésomère (I) a un poids supérieur à la forme (II). Dans le cas du diméthyl-2,3-butadiène-1,3, le polymère obtenu par action du sodium dans le pentane contient un pourcentage d'unités 1,2 plus élevé que si la polymérisation est amorcée par le lithium, ceci étant en bon accord avec le caractère ionique plus marqué de la liaison C - Na (81).

Le polymère obtenu à partir du M_4P_{13} par amorçage anionique pur (n-butyl-lithium dans le T.H.F.) est, contrairement à tous les autres diènes,

plus riche en unités 1,4 que celui obtenu en milieu hydrocarboné ; ceci peut s'expliquer :

- par la polarisation attendue du monomère qui conduit celui-ci à réagir par l'extrémité portant les méthyles.

- par l'encombrement du groupe gem-diméthyl en α du carbanion le plus substitué (situation analogue à celle rencontrée avec le diméthyl-2,5-hexadiène-2,4).

Le comportement particulier du M_2P_{13} en milieu solvatant (isomérisation partielle en M_4P_{13} et obtention d'un copolymère) peut être attribué à la faible réactivité du diène ; comme de plus la réactivité des dérivés organolithiens en milieu solvatant est beaucoup plus faible qu'en milieu hydrocarboné (50), la réaction de coupure du T.H.F. par les organo-lithiens prend alors une importance qu'elle n'a pas dans le cas de dioléfines plus réactives, et la majeure partie des chaînes en croissance est désactivée par réaction avec le solvant (85). L'isomérisation du monomère pourrait être attribuée :

- à une métallation, favorisée en milieu solvatant par rapport à l'addition.

- à une catalyse par l'alcoolate de lithium formé par la coupure du T.H.F.

Une telle isomérisation ne peut évidemment pas être observée avec d'autres dioléfines (butadiène, isoprène, pentadiène-1,3, etc. ...) dont elle ne modifierait pas la structure.

5-14. Configuration de la forme 1,4

Il est remarquable de constater que dans toutes les polymérisations à caractère fortement ionique, la forme 1,4 obtenue soit la forme "trans".

Ceci est très probablement lié à la rétention dans l'ion allylique de la conformation "transoïde", qui est la plus stable pour la plupart des diènes. Le comportement particulier du tertiobutyle-butadiène en donne une confirmation indirecte. Ce composé est le seul exemple actuellement connu de diène ne pouvant exister que sous forme "cissoïde" (86) : or sa polymérisation par le système $\text{TiCl}_4 - \text{AlR}_3$ conduit pour des rapports $\frac{\text{Al}}{\text{Ti}} < 1$, correspondant à une activité cationique élevée, à un polymère cristallin dont la structure est principalement 1,4 cis (87) ; si l'on considère que dans les mêmes conditions, le polyisoprène et le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) sont identiques aux polymères obtenus à l'aide d'amorceurs cationiques classiques, on peut en conclure que l'amorçage cationique de la polymérisation du tertiobutyle-butadiène conduit, comme prévu, à la rétention dans les unités 1,4 de la conformation la plus stable du monomère.

Un autre exemple de l'influence de la conformation du monomère sur sa polymérisation est celui des diènes dont l'encombrement stérique est tel que la conformation cissoïde ne peut pas être plane. L'examen des modèles moléculaires montre que c'est le cas du pentadiène-1,3 cis, du M_2P_{13} cis, du M_4P_{13} qui ne donnent d'ailleurs pas de produits d'addition par réaction de Diels-Alder. Nous en verrons les implications d'une façon plus détaillée dans la suite de notre exposé.

En conclusion, dans le cas d'un amorçage ionique sans influence de l'ion conjugué, la microstructure du polymère obtenu à partir d'un monomère diénique quelconque sera fonction des deux étapes suivantes :

- formation d'un ion allylique à configuration "cis" ou "trans" selon la conformation la plus stable du monomère.

- réaction du monomère avec l'ion allylique qui conduit, selon la nature et la position des substituants, soit à une unité 1,2, soit à une unité 1,4 dont la configuration est déterminée dans l'étape précédente.

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que l'influence de l'ion conjugué était nulle ou négligeable : la polymérisation purement ionique représente en fait un cas limite et dans la réalité, l'ion conjugué exerce toujours un effet plus ou moins sensible (la polymérisation anionique coordonnée représentant l'autre cas extrême où l'influence de l'ion conjugué devient prépondérante). La polymérisation cationique du M_2P_{13} en offre une illustration : avec un amorceur fortement acide ($AlCl_3$) en solution dans un solvant halogéné (CH_3Cl), on peut copolymériser le M_2P_{13} avec un éther vinylique, alors qu'avec un amorceur faiblement acide, comme $AlEt_2Cl$, en milieu hydrocarboné, les éthers vinyliques inhibent la polymérisation du diène ; en outre l'action inhibitrice dépend de la force complexante de l'éther : un éther fortement complexant (éther diéthylique, éther vinylique) inhibe la polymérisation, alors que l'éther diphenylique dont l'effet électro-donneur est plus faible, est sans action.

5-2. POLYMERISATION ANIONIQUE AVEC MODIFICATION DE LA CONFORMATION DU MONOMERE

Dans les polymérisations ioniques sans modification de la conformation du diène, l'ion conjugué intervient éventuellement sur la réactivité du centre de croissance mais n'influence pas la conformation du monomère entrant ; nous verrons dans ce qui suit les cas de polymérisation où l'ion conjugué exerce une double influence, sur la réactivité d'une part, sur la microstructure du polymère d'autre part.

5-21. Polymérisations amorcées par le n-butyl-lithium en milieu hydrocarboné

L'amorçage par le lithium ou ses dérivés organiques en milieu hydrocarboné représente un cas particulier de polymérisation anionique : de par son faible rayon atomique, ce métal forme avec le carbone une liaison dont le caractère covalent est beaucoup plus accusé qu'avec les autres métaux alcalins

en outre il peut avoir un nombre de coordinance de deux, ce qui l'apparente au magnésium. Contrairement au cas des polymérisations purement ioniques où la forme 1,4 observée est la forme trans, dérivant de la conformation du monomère la plus favorisée thermodynamiquement, la polymérisation par le lithium ou ses dérivés conduit dans un certain nombre de cas à des polymères contenant un taux variable, mais en général assez important de motifs 1,4 cis (tableaux III, IV et XV) : c'est le cas avec l'isoprène, le M_2P_{13} , et, à un degré moindre, le butadiène. En général la présence d'un substituant sur le carbone "2" de la chaîne diénique (isoprène, M_2P_{13}) tend à favoriser la forme 1,4 cis, alors que si le monomère n'est substitué qu'en position "4" (penta-diène-1,3, M_4P_{13}), on obtient surtout des polymères 1,4 trans. Le cas des monomères symétriques (butadiène, diméthyl-2,3-butadiène-1,3) est plus difficile à trancher : avec le diméthyl-2,3-butadiène-1,3, le polymère obtenu est 1,4 trans : il est probable qu'à cause de la gêne stérique réciproque des deux méthyles en conformation cissoïde, la différence d'énergie entre les deux conformations est beaucoup plus grande que dans le cas de l'isoprène.

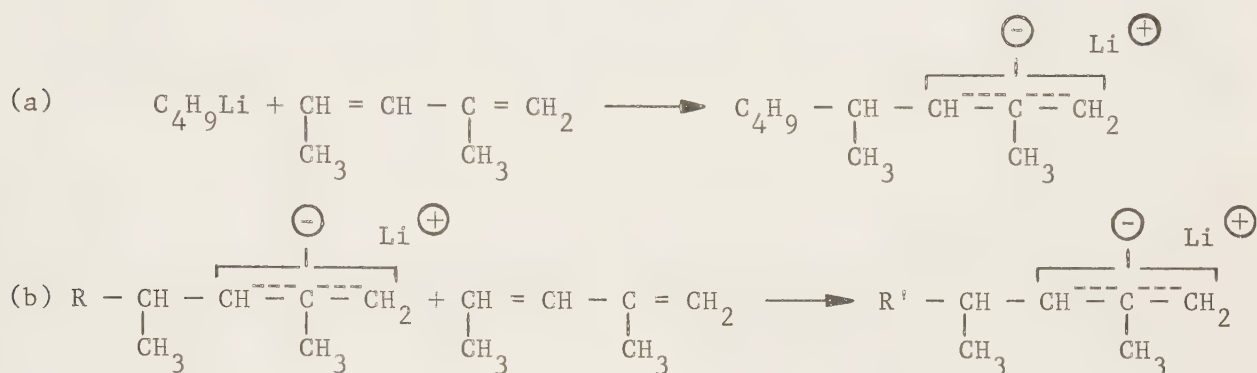
En dehors des caractères structuraux, il est intéressant de comparer le comportement cinétique des méthylpentadiènes d'une part, de l'isoprène et du butadiène d'autre part, dans la polymérisation amorcée par le n-butyl-lithium en milieu hydrocarboné : le caractère le plus frappant est leur faible réactivité conduisant à des temps de polymérisation de plusieurs centaines d'heures pour une conversion totale : dans le tableau XXIV sont rassemblées les vitesses et énergies d'activation de la polymérisation de l'isoprène, du butadiène et du M_2P_{13} : pour ce dernier, la vitesse est environ cent fois plus faible que pour les deux autres diènes ; l'énergie d'activation étant du même ordre (≈ 20 kcal) pour les trois diènes c'est le facteur de fréquence de l'équation d'Arrhénius, $k = a e^{-\frac{E}{RT}}$ qui est beaucoup plus faible dans le cas du M_2P_{13} , c'est-à-dire que les chocs efficaces sont moins nombreux, probablement à cause de l'encombrement de la molécule ; les effets stériques peuvent également rendre compte de la

TABLEAU XXIV

Vitesses et énergies d'activation de la polymérisation
par le n-butyl-lithium en milieu hydrocarboné
de l'isoprène, du butadiène et du méthyl-2-pentadiène-1,3 trans

Monomère	Solvant	$[R Li]_o \cdot 10^4$ mole/litre	$\frac{d [M]}{[M] dt} \cdot 10^4$ s ⁻¹ à 30°C	E kcal.	Références
isoprène	toluène	13	1,9	18,8	(88)
butadiène	toluène	0,85	1,1	21	(88)
méthyl-2-pentadiène-1,3	benzène	43	0,019	20	

différence élevée entre vitesses d'amorçage et de propagation, l'addition (a) (amorçage) étant plus rapide que (b) (propagation) en raison de l'encombrement moindre du groupe n-butyle :



5-3. POLYMERISATION ANIONIQUE COORDINÉE ZIEGLER-NATTA.

(Modification de la conformation du diène et régularité dans le mode d'ouverture de la double liaison).

Comme la polymérisation amorcée par le n-butyl-lithium, la polymérisation en présence des catalyseurs de Ziegler-Natta est susceptible de modifier la conformation du diène avant son entrée dans la chaîne mais peut en outre agir sur le mode d'ouverture de la double liaison.

Les systèmes catalytiques à base de composés solubles du cobalt(II) et de monohalogénures de dialkyl-aluminium polymérisent stéréospécifiquement le butadiène (polybutadiène 1,4 cis à plus de 98 %) et le pentadiène-1,3 trans (polypentadiène 1,4 cis syndiotactique) ; le polyisoprène obtenu est également 1,4 cis, mais contient un pourcentage non négligeable d'unités 3,4. Avec les méthylpentadiènes, les rendements et les microstructures des produits obtenus conduisent à penser qu'ils ne sont dus qu'à l'activité cationique du chloro-diéthyl-aluminium : si le mécanisme de l'insertion du monomère, et en particulier l'intervention du cobalt (89) sont encore discutés, un grand nombre

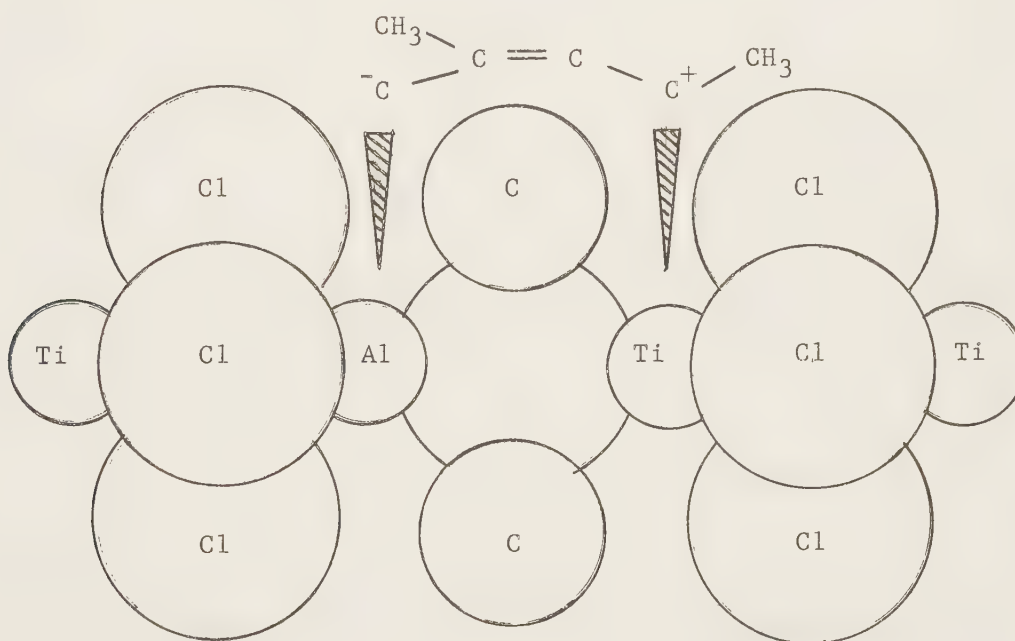
d'auteurs ont prouvé que le système n'est actif qu'en présence d'additifs générateurs de protons ou de carbocations (71 à 74) ; dans ces conditions le M_2P_{13} réagit avec l'amorceur cationique que constitue le couple AlR_2Cl + additif, et l'amorçage anionique, très lent par rapport au précédent n'a pas lieu même si le monomère est potentiellement capable de réagir selon un mécanisme anionique coordonné.

Dans les systèmes catalytiques à base de composés du titane, il y a lieu de distinguer les composés hétérogènes à caractère ionique, contenant des halogènes ($TiCl_4$, $Al(iC_4H_9)_3$), et les composés homogènes à caractère covalent sans halogène ($Ti(OC_4H_9)_4$, $Al(iC_4H_9)_3$).

Le premier système polymérise le M_2P_{13} en polymère 1,4 cis cristallin et le M_4P_{13} en polymère 1,2 isotactique ; il est donc stéréospécifique dans les deux cas, mais ne conduit pas au même mode d'enchaînement. Comme dans le cas du n-butyl-lithium, ce système ne polymérise en 1,4 cis que des monomères substitués en milieu de chaîne, y compris le diméthylbutadiène, alors qu'un monomère fortement encombré en bout de chaîne et ne pouvant pas adopter la conformation cissoïde, comme le M_4P_{13} polymérise en 1,2 ; le butadiène, ni substitué, ni encombré, donne un mélange des formes 1,4 cis et trans ; on remarquera que le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) est le premier exemple de polymère ditactique obtenu par ce système catalytique.

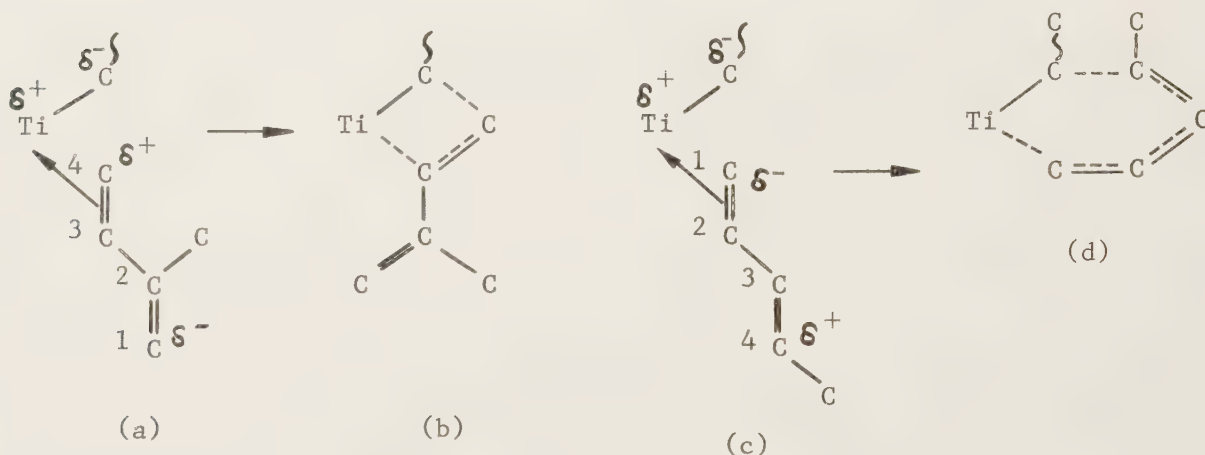
W.M. Saltman (90) a proposé, dans le cas de l'isoprène, le schéma réactionnel suivant : la réduction de $TiCl_4$ par AlR_3 conduit à la formation de $TiCl_3\beta$, insoluble en milieu hydrocarboné et de monohalogénure de dialkylaluminium ; ce dernier s'adsorbe de façon épitactique sur un défaut de surface du réseau cristallin ; on admet généralement qu'une molécule de AlR_2Cl remplace une molécule de $TiCl_3$; la distance $Al - Ti$ dans le complexe est donc identique aux distances $Ti - Ti$ du réseau qui sont précisément égales à la distance $C_1 - C_4$ de l'isoprène en conformation "cissoïde" ; de plus

l'adsorption est facilitée par la charge induite dans la molécule par l'effet électro-donneur du groupe méthyle ; la polarisation du M_2P_{13} est analogue à celle de l'isoprène et la présence d'un deuxième substituant méthyle en bout de chaîne l'accentue encore ; comme on peut supposer que la distance C_1-C_4 reste à très peu près la même, le schéma proposé pour l'isoprène peut s'appliquer également au M_2P_{13} trans :



Dans le cas du M_4P_{13} , nous avons noté précédemment que la conformation cissoïde plane était impossible pour des raisons stériques et un complexe tel que celui représenté par le schéma ci-dessus ne peut pas se former ; le fait qu'on obtienne cependant un polymère stéréorégulier (1,2 isotactique) confirme l'hypothèse de Saltman sur l'existence d'autres modes de coordination où la molécule garderait sa conformation initiale. En présence du système homogène $Ti(OC_4H_9)_4 - AlR_3$, on n'obtient avec le M_2P_{13} que des oligomères huileux, alors que le M_4P_{13} conduit au polymère 1,2 amorphe ; rappelons qu'avec le butadiène et l'isoprène on n'obtient également que les formes vinyliques (syndiotactique pour le butadiène, atactique pour

l'isoprène) et que seul le pentadiène-1,3 trans conduit à un polymère 1,4 cis isotactique. Dans le mécanisme proposé par Natta (34) la coordination de l'isoprène au métal de transition (schéma "a") se fait par l'extrémité la moins encombrée, mais qui est aussi celle polarisée positivement (selon la polarité la plus généralement admise pour ce monomère) ; pour le pentadiène-1,3



la coordination se fait par l'extrémité la plus chargée négativement (schéma "c") ; l'insertion du monomère peut se faire, soit par formation d'un complexe cyclique à quatre atomes (schéma "b", type isoprène), soit par formation d'un cycle à 6 atomes (schéma "d", type pentadiène-1,3) ; on peut supposer que le schéma "d" est favorisé dans le cas du pentadiène-1,3 où la liaison carbone-carbone se forme entre l'atome lié au titane, charge négativement et le carbone "4" du pentadiène dont le groupe méthyle peut stabiliser la charge positive. Pour la raison déjà citée, le M_4P_{13} ne peut adopter la configuration du schéma "d" et polymérise sous forme vinylique ; quant au M_2P_{13} trans, la présence de deux substituants, l'un en bout de chaîne, l'autre au milieu, rend la coordination plus difficile et intervient probablement de façon limitative dans l'étape de propagation.

Si l'on envisage les catalyseurs à base de composés du vanadium, on peut faire les remarques suivantes : le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) est

1,4 trans comme les autres polydiènes obtenus avec les mêmes catalyseurs ; mais son identité avec les produits obtenus par amorçage cationique (en particulier l'absence de régularité de configuration des carbones asymétriques) permet de supposer qu'il n'est dû qu'à l'acidité du catalyseur ; on peut en trouver une confirmation indirecte dans le fait que, si l'on utilise le système ternaire $VCl_3 - Ti(OC_4H_9)_4 - Al(iC_4H_9)_3$ (dans lequel Lasky et coll. (75) attribuent au vanadium la stéréospécificité dans la synthèse de polyisoprène 1,4 trans), le poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 trans obtenu est cristallin. Il est paradoxal de constater que les systèmes homogènes à base de vanadium ($V(ac)_3$ en particulier) qui conduisent à la formation de polymères 1,2 avec d'autres dioléfinés, ne polymérisent pas le M_4P_{13} (70) ; le fait qu'ils ne polymérisent pas non plus l'isomère cis du pentadiène-1,3 suggère que, dans les complexes solubles, la coordination d'un diène avec le vanadium a lieu sous forme "cissoïde", alors que dans les complexes insolubles l'adsorption du monomère sur la surface cristalline se fait sous la forme "transoïde".

5-4. CONCLUSION

Les différents amorceurs de la polymérisation des dioléfinés conjugués peuvent se classer selon le degré de stéréorégularité des polymères auxquels ils conduisent, celle-ci étant probablement liée à la structure de l'ion en croissance :

1. Le centre de croissance est un ion allylique dynamique



sur lequel viennent s'additionner les molécules de monomère sous leur conformation thermodynamiquement la plus stable. Le sens de l'entrée du monomère n'est fonction que de sa polarisabilité ; l'atome de carbone de l'ion allylique où a lieu la fixation n'est fonction que de la stabilité relative

de ses différentes formes mésomères et de leur encombrement. Dans ce type de polymérisation, l'ion conjugué n'affecte ni la conformation cissoïde ou transoïde du diène, ni le mode d'ouverture de la double liaison. C'est le cas de la polymérisation cationique, et de la polymérisation anionique amorcée par le n-butyl-lithium en milieu solvatant : avec le M_2P_{13} , l'enchaînement 1,4 prédomine ; avec le M_4P_{13} , l'enchaînement est 1,2 si le centre de croissance est un cation allylique, 1,4 si le centre est un anion allylique ; les enchaînements 1,4 sont du type "trans" (conformation transoïde des diènes). Dans tous les cas les carbones asymétriques ont une configuration statistique.

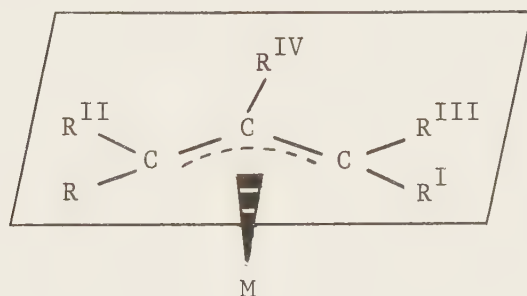
2. L'extrémité en croissance est un anion allylique dynamique mais l'ion conjugué exerce une influence sur la conformation du diène entrant : tel est le cas de la polymérisation amorcée par le n-butyl-lithium en milieu hydrocarboné :



Dans la mesure où la différence d'énergie entre les formes "cissoïde" et "transoïde" des diènes n'est pas trop élevée, le lithium peut favoriser la conformation "cissoïde" : ainsi le M_2P_{13} , bien qu'existant principalement sous forme transoïde, conduit à un polymère contenant jusqu'à 65 % de forme 1,4 cis. Par contre, le M_4P_{13} qui ne peut adopter la conformation cissoïde conduit à un polymère 1,4 trans. Le fait que le métal n'occupe pas une position déterminée dans l'espace, par rapport aux trois carbones du système allylique, ne rend pas privilégiée une des formes d'attaque du carbanion par le monomère, et les carbones asymétriques éventuellement susceptibles de se former ont une configuration statistique.

3. La croissance se fait par l'intermédiaire d'un complexe π -allylique où la configuration spatiale relative des trois atomes de carbone du système allylique et de leurs substituants, d'une part, du métal

de transition d'autre part sont parfaitement déterminées (cas de la polymérisation anionique coordonnée sous l'influence des catalyseurs de Ziegler-Natta) :



Il en résulte :

- que le métal impose au monomère entrant une conformation qui n'est pas forcément la plus stable (c'est le cas de tous les catalyseurs qui polymérisent les diènes en 1,4 cis).

- que, puisque la position des carbones et de leurs substituants est fixe, la formation d'une liaison carbone-carbone entre l'unité coordonnée au métal et l'ion π -allylique a lieu par une approche toujours identique à elle-même (ou régulièrement alternée) et conduit à une configuration régulière des carbones asymétriques éventuels : c'est ainsi qu'on peut expliquer l'obtention par des catalyseurs de Ziegler-Natta de poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 cis ou 1,4 trans dont la cristallinité est la preuve de la configuration régulière des carbones asymétriques.

4. Enfin, dans certains cas, la nature des produits obtenus suggère l'intervention de complexes du type σ -allyle où le métal de transition forme une liaison σ avec l'un des carbones de l'unité terminale de la chaîne en croissance ; par suite de la libre rotation autour de cette liaison, l'insertion d'une nouvelle molécule de monomère a lieu sans qu'un mode d'attaque particulier soit favorisé par rapport aux autres, d'où une

configuration statistique des atomes de carbone asymétriques ; c'est probablement ce qui se produit dans la polymérisation du M_4P_{13} en polymère 1,2 amorphe par les complexes du vanadium (III), ou dans la polymérisation de l'isoprène et du M_4P_{13} par le système $Ti(OC_4H_9)_4 - Al(iC_4H_9)_3$.

6. PARTIE EXPERIMENTALE

6-1. SYNTHESE DES MONOMERES

6-11. Méthyl-2-pentadiène-1,3 trans

● Purification du diméthyl-2,4-sulfolène-3

Le diméthyl-2,4-sulfolène-3 commercial est recristallisé en continu dans l'appareil représenté figure 25. Le solvant utilisé est le n-pentane dont le point d'ébullition (35°C) est inférieur au point de fusion de la sulfone ; celle-ci est extraite dans un appareil de Soxhlet et la solution saturée, reprise par une pompe est envoyée dans un récipient plongé dans un bain d'acétone refroidi par de la carboglace où la sulfone cristallise ; le pentane froid est alors renvoyé à la partie supérieure du réfrigérant dont il améliore l'efficacité ; les seules opérations manuelles nécessaires sont le remplacement périodique des cartouches et la récupération du produit purifié ; il peut être nécessaire de répéter l'opération deux fois pour obtenir un produit parfaitement incolore.

● Décomposition thermique du diméthyl-2,4-sulfolène-3

Par chauffage à 100-110°C dans un ballon (fig. 26), le diméthyl-2,4-sulfolène-3 se dissocie en SO_2 et $\text{M}_{2\text{P}_{13}}$ trans ; les vapeurs de diène sont condensées dans un réfrigérant droit et recueillies dans un flacon maintenu à 0°C ; SO_2 (point d'ébullition -10°C) se dégage à l'état vapeur à travers un second réfrigérant (où le diène éventuellement entraîné par le flux gazeux est condensé), puis est absorbé par une solution de soude 4 N. Le

monomère est ensuite lavé à la soude 1 N, puis à l'eau et séché sur CaCl_2 ou "Driérite".

6-12. Méthyl-4-pentadiène-1,3

Le $\text{M}_{4\text{P}_{13}}$ est séparé par action de l'anhydride maléique, du mélange $\text{M}_{2\text{P}_{13}}$ trans + $\text{M}_{4\text{P}_{13}}$ issu de la déshydratation du méthoxy-4-méthyl-4-pentanol-2 ; le mode opératoire suivi est décrit dans l'exemple suivant : à 120 parties en poids d'anhydride maléique et 0,18 partie d'hydroquinone dissoutes dans 300 parties de dioxanne, maintenues à 0°C dans la glace fondante, on ajoute lentement et par petites fractions 100 parties du mélange de diènes en agitant fréquemment ; la solution est ensuite maintenue pendant trois jours à 0°C. Par entraînement à la vapeur d'eau, on récupère le diène n'ayant pas réagi et la majeure partie du dioxanne : on recueille ainsi 27 parties de $\text{M}_{4\text{P}_{13}}$, débarrassées du dioxanne par lavage à l'eau, et 170 parties d'acide diméthyl-tétrahydrophthalique, produit d'addition du $\text{M}_{2\text{P}_{13}}$ trans avec l'anhydride maléique.

En partant de 740 g. du mélange des deux diènes, nous avons pu obtenir, après rectification, 70 g. de $\text{M}_{4\text{P}_{13}}$ dont la pureté était supérieure à 99 %, l'impureté principale étant le $\text{M}_{2\text{P}_{13}}$ trans (0,53 %).

6-2. PURIFICATION DES SOLVANTS, DES MONOMERES ET DES AUTRES REACTIFS

6-21. Solvants

- les solvants hydrocarbonés aromatiques (benzène, toluène) sont traités à froid par du fil de sodium, puis à l'ébullition par de l'hydrure de calcium finement pulvérisé ou de la dispersion de sodium dans la paraffine. Ils sont conservés sous atmosphère d'argon dans des ballons scellés munis d'un bouchon en caoutchouc étanche du type "Suba-Seal".

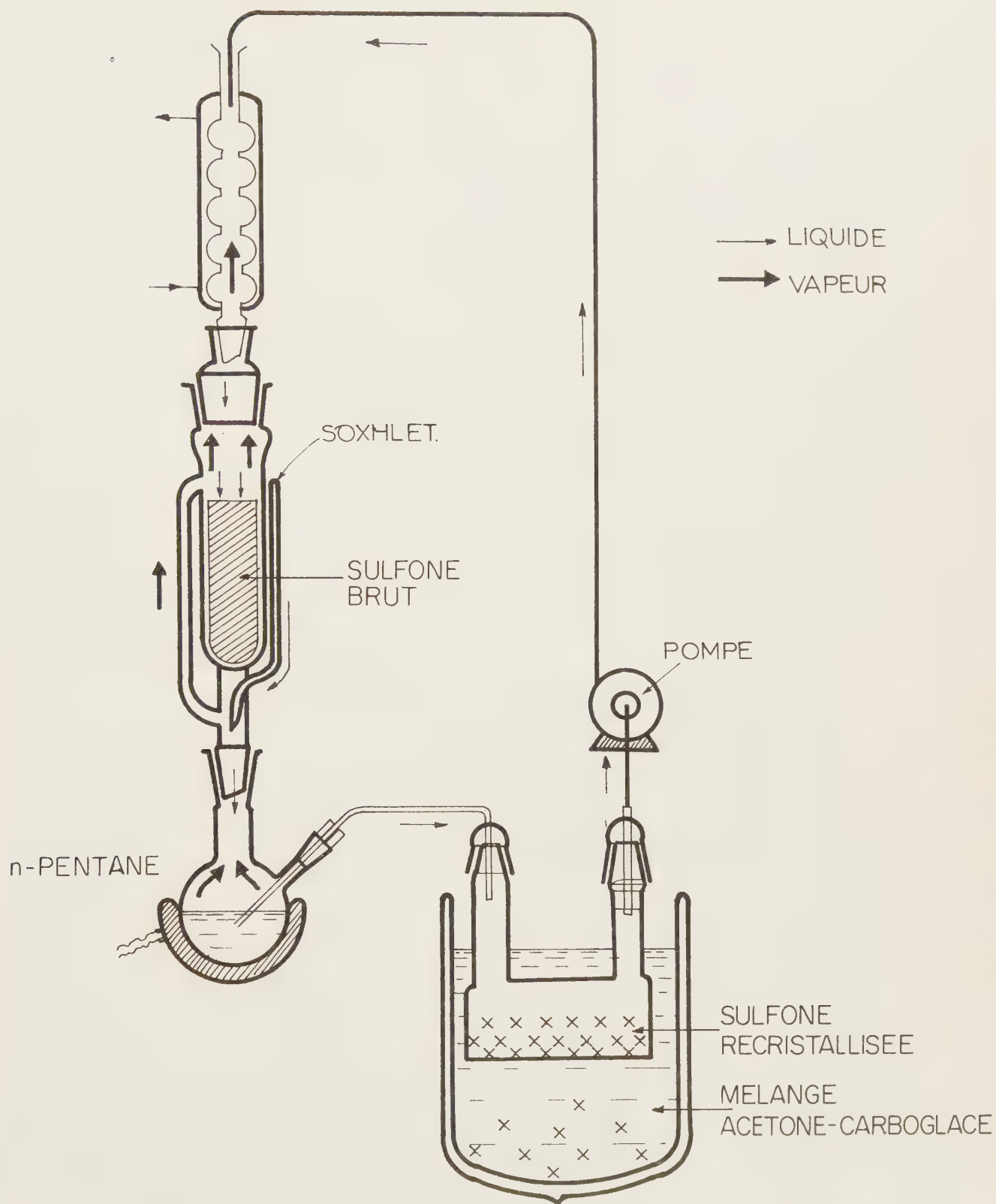


Fig 24 . APPAREIL UTILISE POUR LA PURIFICATION DU
DIMETHYL-2,4 SULFOLENE-3.

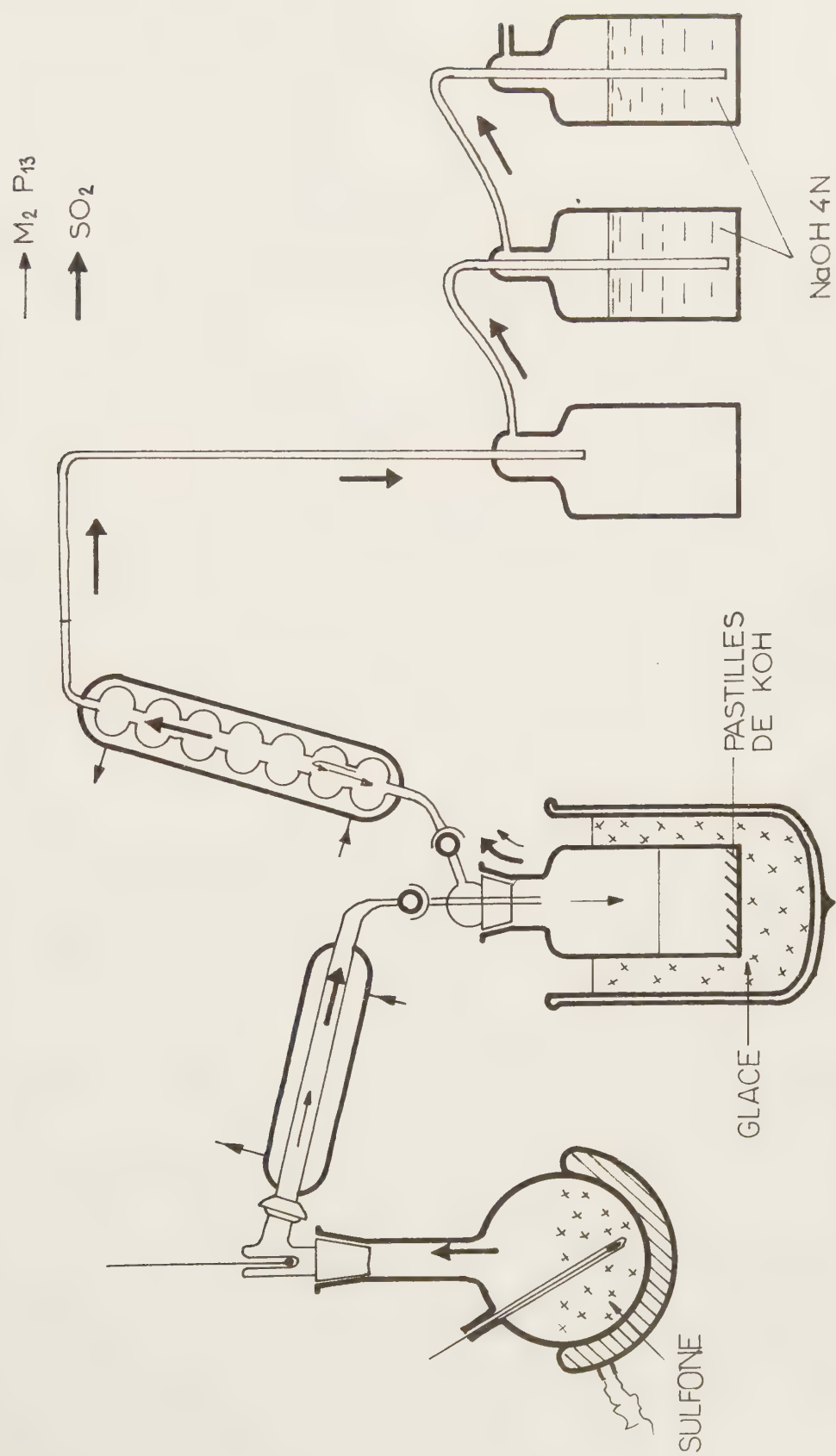


Fig. 25 APPAREIL UTILISE POUR LA DECOMPOSITION DU DIMETHYL-2,4 - SULFOLENE-3.

- les solvants hydrocarbonés aliphatiques (n-heptane, n-pentane) sont traités à l'ébullition par H_2SO_4 concentré ou à froid par de l'oléum à 15 % pour les débarrasser des composés insaturés, puis lavés avec une solution de CO_3Na_2 et séchés sur CaCl_2 ; la suite du traitement est la même que précédemment.

- les solvants chlorés sont distillés sur P_2O_5 .

- le tétrahydrofuranne, après traitement préalable par KOH en pastilles et Na en fil, est distillé sur AlLiH_4 et traité à froid par l'alliage sodium-potassium jusqu'à l'obtention de la coloration bleue indiquant la dissolution partielle du potassium ; il est alors distillé sous vide par condensation sur paroi froide et conservé en ballon scellé sous atmosphère d'argon.

6-22. Monomères

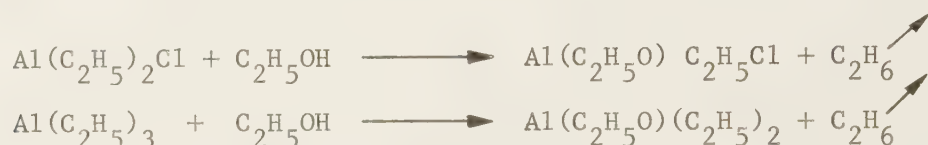
- les monomères diéniques, après rectification, sont traités à froid par de l'hydruure de calcium en poudre et de la dispersion de sodium dans la paraffine, distillés sous vide, et conservés à -20°C à l'obscurité sous atmosphère d'argon.

- les éthers vinyliques commerciaux ne subissent pas de traitement particulier et sont simplement distillés sur dispersion de Na avant emploi.

6-23. Autres réactifs

- les dérivés organo-aluminiques commerciaux (Texas Akyl ou Schering) et le n-butyl-lithium (Foote Mineral Co ou α -Inorganic Co) ne subissent aucun traitement et sont simplement transvasés dans des ampoules cylindriques munies d'un "Suba-Seal" à partir desquelles ils peuvent être facilement prélevés à la seringue.

Dans le cas des composés non commercialisés, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ et $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ont été préparés par réaction de l'éthanol sur les dérivés organo-aluminiques selon les réactions :



La réaction est assez vive et l'addition de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ doit être très lente.

- le tétrachlorure de titane commercial est distillé sous vide et conservé en ampoule scellée comme les dérivés organo-aluminiques. S'il est utilisé en solution, il sert à la purification préalable du solvant. Le tétra-butylate de Ti commercial (Stauffer Chemical Co) ne subit aucun traitement.

- le transvasement des composés solides sensibles à l'oxydation devant être utilisés en suspension se fait en boîte à gants. Le titre désiré est obtenu par addition ultérieure d'hydrocarbures (décaline ou n-heptane).

6-3. TECHNIQUES UTILISEES

Les polymérisations sont faites sous atmosphère d'argon, soit dans des tubes soudés à une rampe (figure 27.a), soit dans des réacteurs de verre à double enveloppe thermostatique munis d'un barreau aimanté à gaine de téflon (figure 27.b). L'appareillage est maintenu sous vide poussé pendant 30 à 60 minutes et, chaque fois que cela est possible, chauffé à la flamme d'un chalumeau, puis purgé plusieurs fois à l'argon avant d'introduire les réactifs, afin d'éliminer toute trace d'air ou d'humidité. Les réactifs sont introduits à l'aide de seringues hypodermiques, munies de robinets, à travers le "Suba-Seal". On désorbe l'humidité des seringues par un séjour prolongé en étuve au-dessus de 100°C et refroidissement sous courant d'argon.

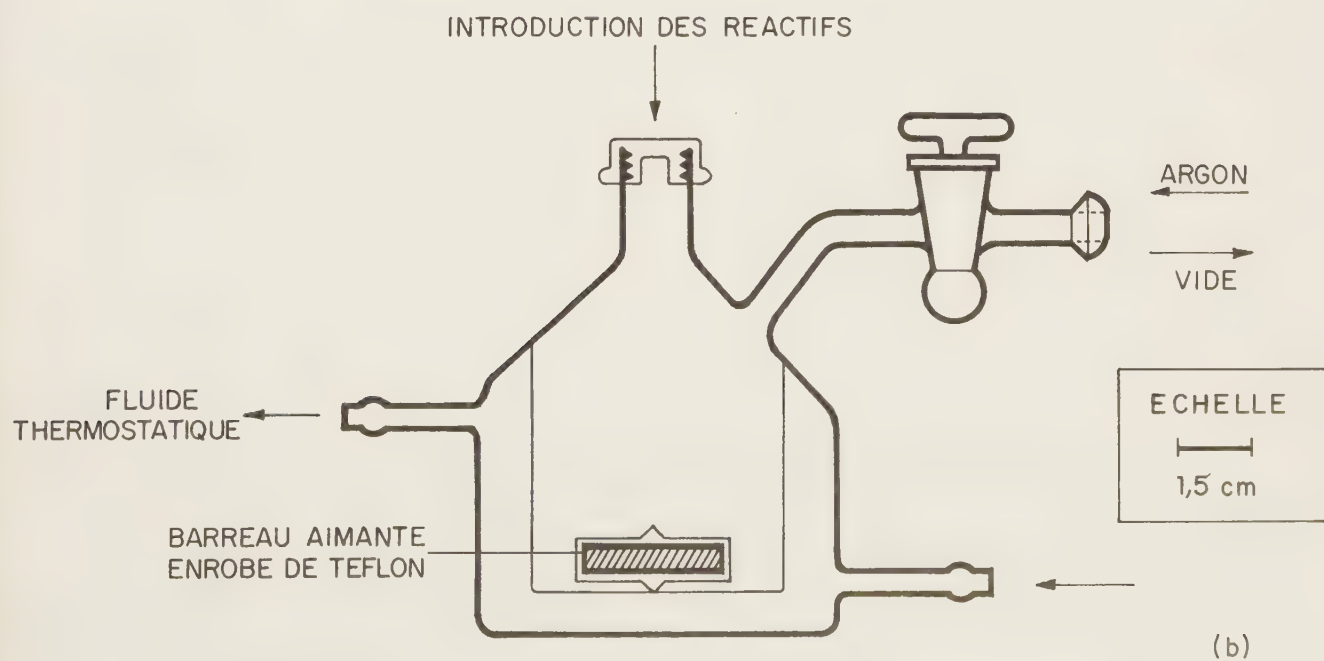
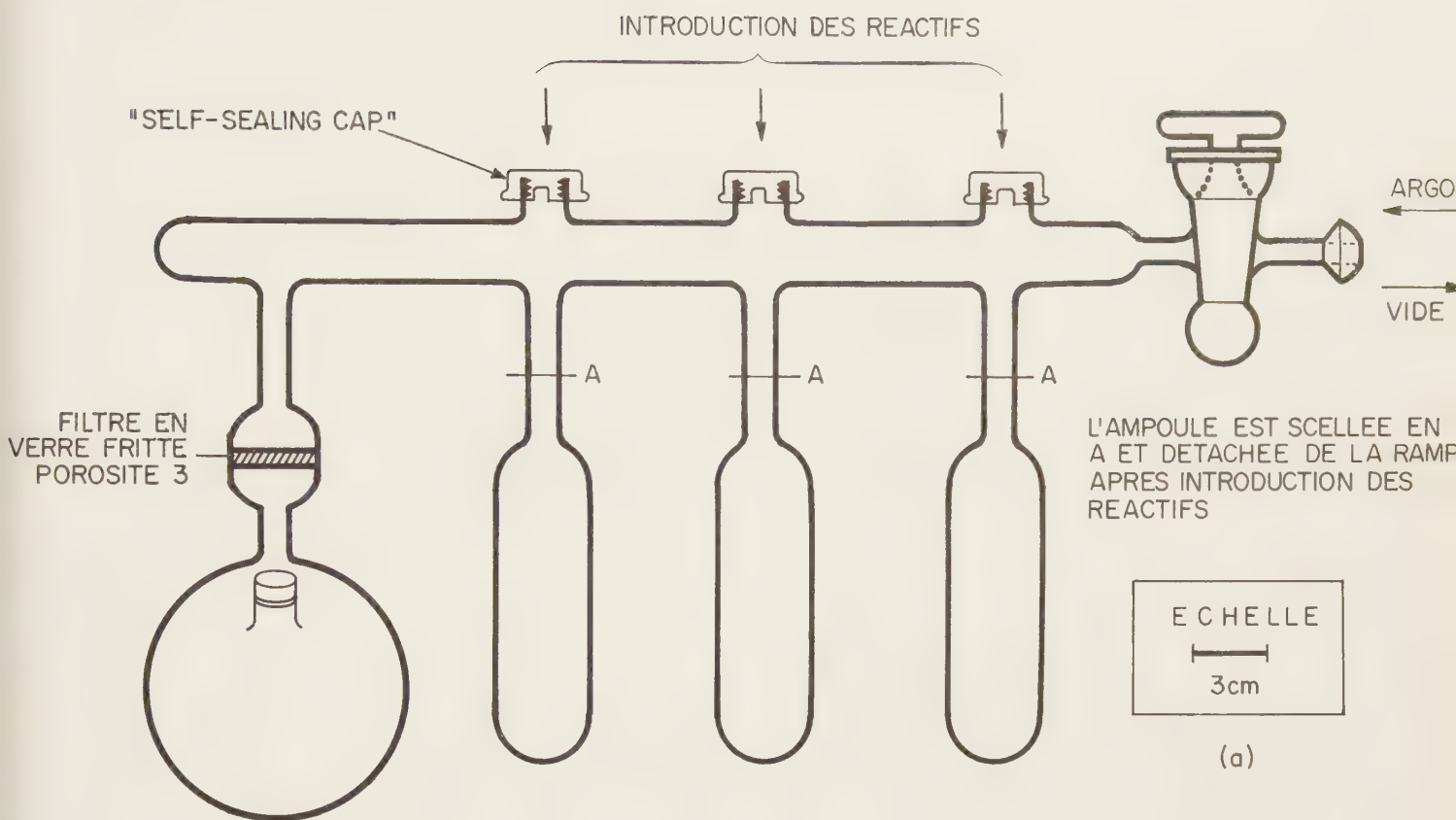


Figure 26 - Rampe (a) et réacteur (b) utilisés pour les polymérisations

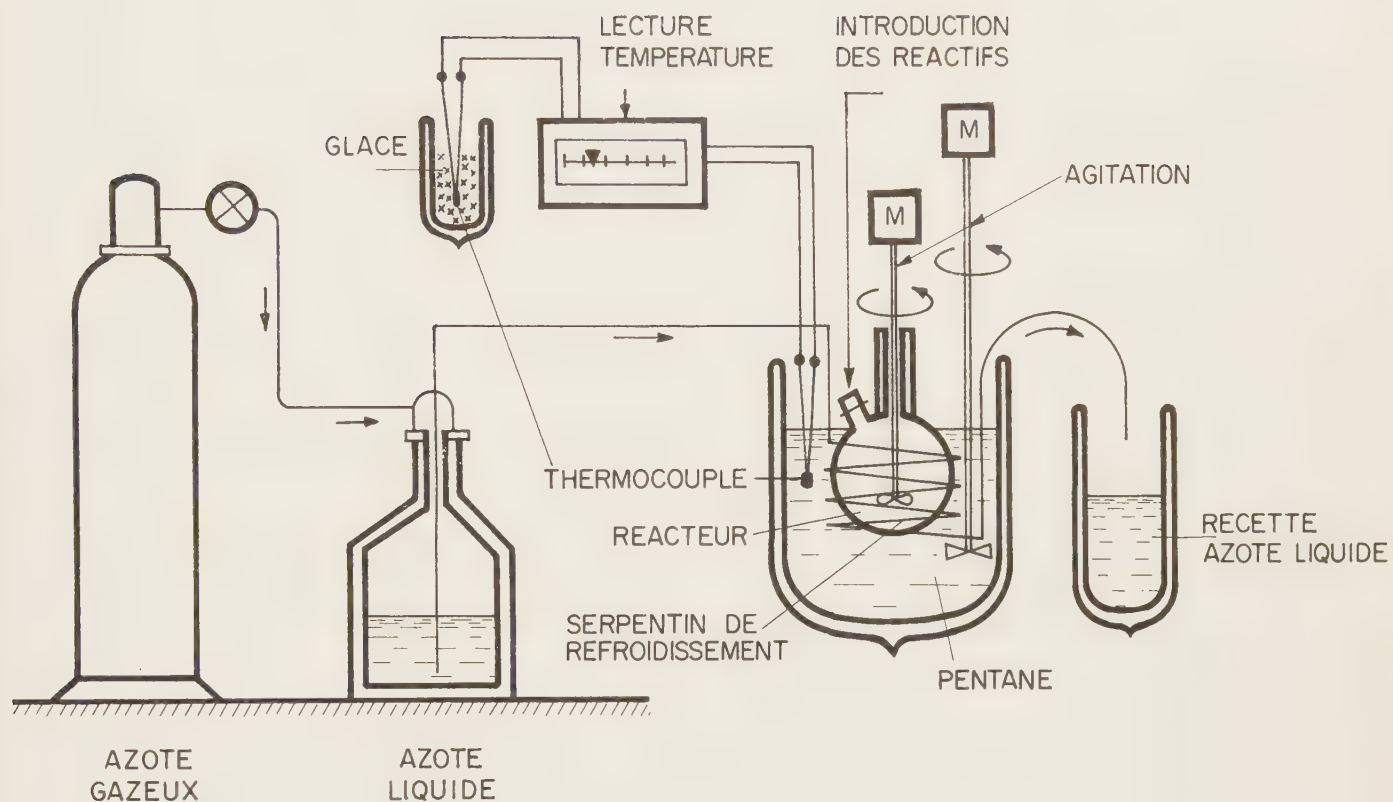


Figure 27 - Schéma de l'appareillage utilisé pour la polymérisation cationique du méthyl-2-pentadiène-1,3 à -130°C .

Quand on opère selon la première technique, le solvant et le monomère peuvent être introduits directement dans l'ampoule par distillation sous vide et condensation sur paroi froide à partir d'un ballon où ils ont été traités par CaH_2 ou dispersion de Na ; ceci permet, en évitant l'utilisation de seringues, de travailler dans des conditions plus rigoureuses. Les ampoules peuvent être scellées et placées dans un bain thermostaté à tambour rotatif, maintenu à la température désirée.

Dans certains cas nous avons été amenés à utiliser des techniques particulières que nous allons décrire brièvement :

● Polymérisation à basse température

Pour l'essai réalisé à -130°C , nous avons opéré de la façon suivante (fig. 28) : le réacteur est un ballon à fond rond comportant un bouchon "Suba-Seal" et un agitateur en verre tournant dans une gaine rôdée ; il est plongé dans un vase Dewar rempli de n-pentane baignant un serpentin de cuivre ; ce dernier est relié à une bouteille d'azote liquide dans laquelle on peut créer une surpression en y admettant de l'azote gazeux : on peut ainsi faire circuler l'azote liquide dans le serpentin avec un débit dépendant de la surpression en amont. Le pentane, préalablement refroidi avec de la carboglace, est partiellement solidifié par passage d'azote liquide dans le serpentin ; la partie liquide est constamment agitée et le bain se maintient à la température de fusion du pentane : $-129,7^\circ\text{C}$; la stabilité de la température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple.

Après avoir purgé l'appareillage par un balayage d'argon de plusieurs heures, les réactifs sont introduits à température ambiante, puis le ballon est plongé dans le bain et l'on ajoute $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ quand la température est stabilisée.

● Polymérisations suivies par variation de viscosité des solutions

Dans certains essais, nous avons suivi l'évolution de la polymérisation par l'augmentation de viscosité de la solution à l'aide de l'appareil représenté figure 29. Ce viscosimètre soudé à une rampe, permet de distiller directement le solvant et le monomère dans la boule inférieure ; l'appareil est ensuite scellé et détaché de la rampe, puis placé dans un bain thermostaté. Les mesures se font de la manière suivante : par renversement, une partie de la solution vient dans la boule supérieure et les deux repères de la boule intermédiaire permettent de mesurer le temps d'écoulement d'un volume donné de solution ; malgré la nécessité de retirer un instant l'appareil du bain thermostaté, la reproductibilité des résultats est excellente ; cet appareil a été utilisé en polymérisation cationique pour mettre en évidence l'action des co-catalyseurs dans l'amorçage par $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ et en polymérisation anionique pour vérifier l'association des macromolécules en croissance.

● Dilatométries

Sur la figure 30 est reproduit le schéma des dilatomètres utilisés ; ils sont constitués essentiellement d'un réservoir de 38 cm^3 de volume surmonté d'un tube de verre calibré de 2,3 mm. de diamètre et de 40 cm. de hauteur. L'appareil est maintenu à la température de l'expérience et on introduit à la seringue à travers le tube calibré la solution de monomère de titre connu et l'amorceur ; le niveau est ajusté et le dilatomètre scellé en-dessous de la tubulure permettant de faire le vide ou d'admettre l'argon ; il est en effet nécessaire d'effectuer la réaction dans un appareil entièrement clos pour éviter la destruction d'une partie des centres actifs par l'oxygène pouvant diffuser à la longue à travers le "Suba-Seal" (les temps de réaction sont de l'ordre de la centaine d'heures). La polymérisation est suivie en mesurant la contraction de la solution, liée à la hauteur "h" (mesurée à l'aide d'un cathétomètre) de liquide dans la tige du dilatomètre.

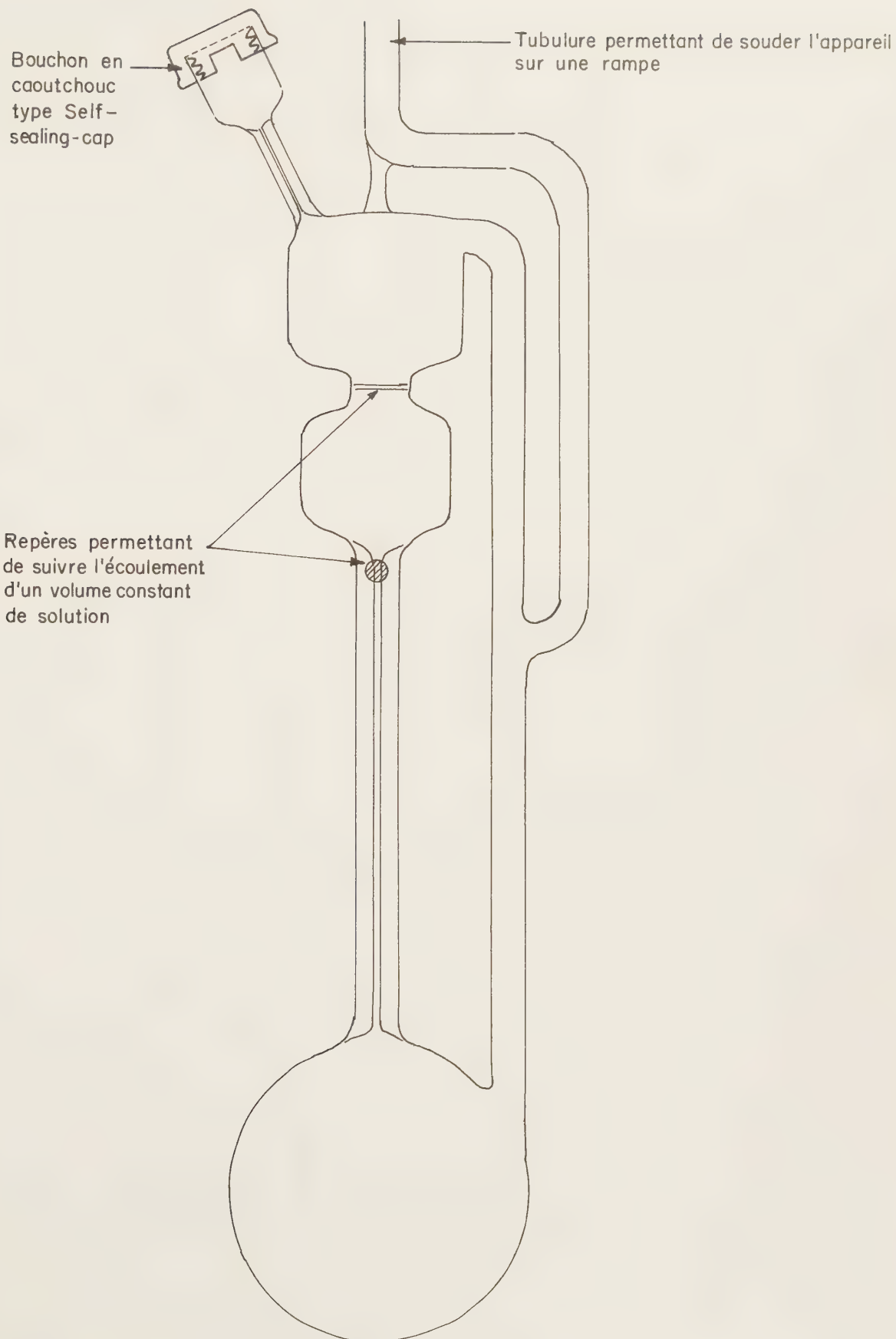


Figure 28 - Viscosimètre utilisé pour déterminer le temps d'écoulement des solutions au cours de la polymérisation.

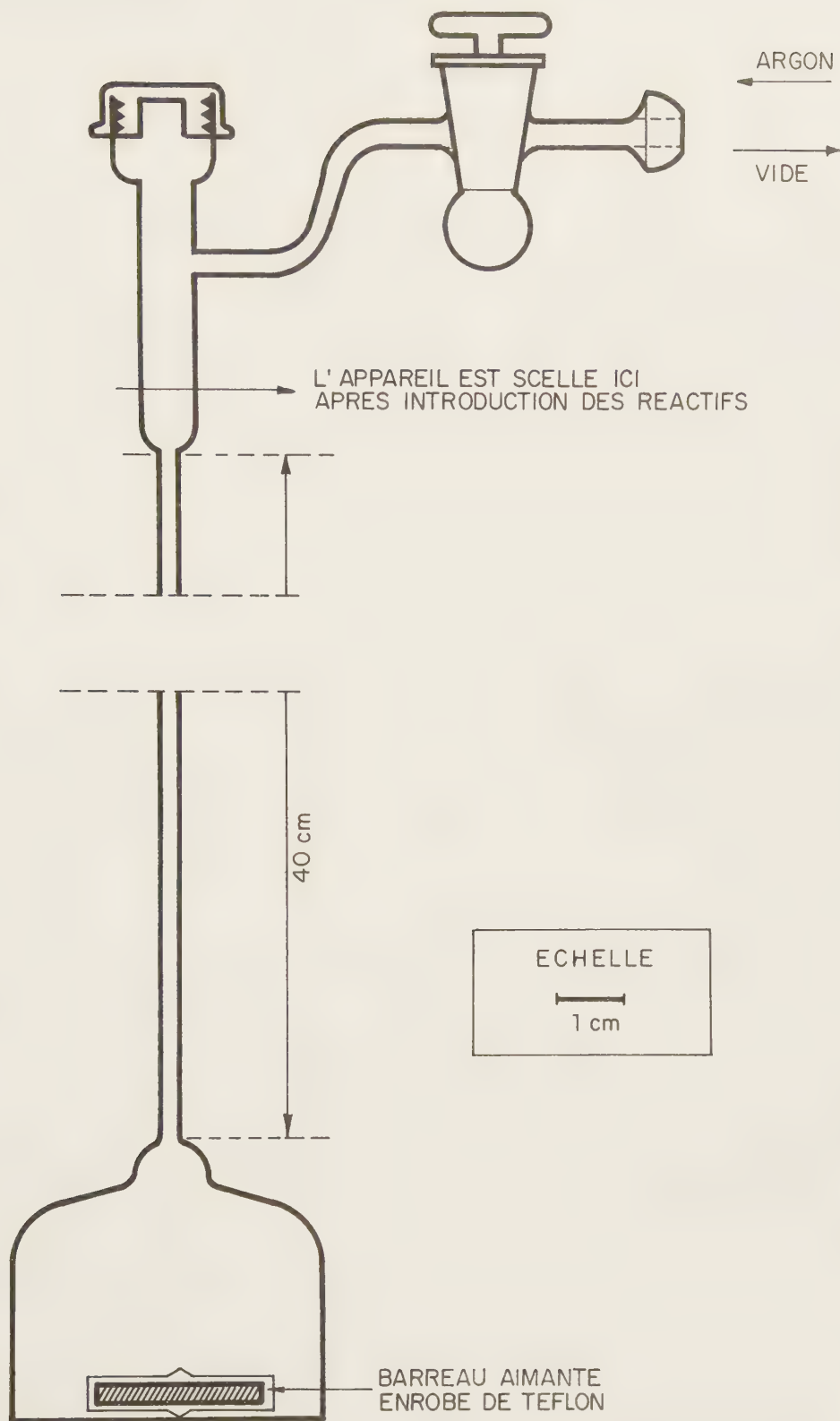


Figure 29 - Dilatomètre pour l'étude cinétique de la polymérisation par le n-butyl-lithium.

6-4. TRAITEMENT DES POLYMERES

On arrête les polymérisations en ajoutant 1 à 2 cm³ d'eau ou de méthanol à la solution. Le polymère est récupéré, soit par coagulation dans le méthanol additionné de n-phényl-β-naphthylamine, soit par évaporation du solvant ; dans ce cas, la solution est versée dans un ballon contenant 100 cm³ d'eau acidulée, puis le solvant est évaporé sous le vide d'une trompe à eau ; cette méthode a l'avantage de permettre la récupération des oligomères, mais il est quelquefois difficile de débarrasser totalement le polymère, surtout s'il est caoutchoutique, de l'eau qu'il a pu absorber.

Une fois le polymère coagulé par l'une ou l'autre des méthodes décrites ci-dessus, il est séché sous vide à 65-70°C, jusqu'à ce qu'on obtienne un poids constant. Une méthode quelquefois employée est la lyophilisation ; elle permet de débarrasser le polymère de toute trace de solvant en évitant un long séjour à l'étuve.

Pour certaines déterminations physiques, il a été nécessaire de purifier le polymère :

- soit par dissolution et reprecipitation,
- soit par extraction par solvant : c'est le cas des poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 cis qui ont été traités par la méthyl-éthyl-cétone à l'ébullition pendant quatre heures dans un appareil de Kumagawa.

6-5. DOSAGES ET ANALYSES

6-51. Réactifs

Les quantités d'amorceurs introduites sont déterminées volumétriquement quand le produit est utilisé pur, la concentration étant déduite des spécifications du produit commercial. Quand le produit est en solution ou en suspension, le titre est déterminé par les méthodes de dosage habituelles :

- dérivés organo-aluminiques : dosage de l'aluminium total par complexométrie à l'aide de l'EDTA.

- tétrachlorure de titane : dosage des ions Cl^- , soit par la détermination classique de Volhard (précipitation par NO_3Ag et dosage en retour par SCN NH_4), soit par conductimétrie.

- trichlorure de vanadium : dosage par oxydation de V^{3+} en V^{5+} par MnO_4K .

- n-butyl-lithium : dosage de LiOH après hydrolyse par la méthode de Gilman et Haubein (91).

- la pureté des monomères a été déterminée par chromatographie gazeuse à température ambiante sur un appareil Perkin-Elmer à colonne de β , β' -oxydipropionitrile.

- les spectres U.V. ont été réalisés dans des cellules en quartz de 1 mm. de chemin optique : deux cellules sont soudées de part et d'autre du ballon où a lieu la polymérisation ; on introduit par renversement, dans la première le mélange solvant + monomère, dans la seconde le mélange solvant + monomère + amorceur ; les deux cellules sont scellées et placées dans le spectrographe U.V. (type Beckman, modèle 137) ; on a ainsi la mesure différentielle de l'absorption due aux seules espèces actives.

6-52. Polymères

- la viscosité intrinsèque est déterminée à 30°C dans le benzène pour les polymères amorphes, à 77°C dans la décaline pour les polymères cristallins.

- les masses moléculaires en nombre (M_n) ont été mesurées par osmométrie à l'aide d'un osmomètre "Mechrolab 502" en utilisant des membranes Schleicher et Schulle ou U.C.F.

- pour les masses moléculaires en poids, la mesure de $\frac{dn}{dc}$ a été faite à l'aide d'un réfractomètre différentiel Brice-Phoenix dont l'étalonnage de la cellule a été réalisé au moyen d'une solution aqueuse de NaCl. L'appareil de diffusion de lumière Sofica a été utilisé pour la détermination des masses.

- les points de fusion et de transition vitreuse ont été déterminés à l'aide de l'appareil d'Analyse Thermique Différentielle du Bureau de liaison.

- les spectres infra-rouges sont obtenus au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 21 à prisme de NaCl. Les échantillons sont examinés soit sous la forme de pastilles dans le bromure de potassium, soit en solution dans le "Nujol" ou le sulfure de carbone, soit sous forme de film obtenu par évaporation du solvant.

- les spectres de résonance magnétique nucléaire sont réalisés sur un appareil Varian Associates de 60 Mhz. Les polymères sont en solution dans le benzène ou le tétrachlorure de carbone ; il est préférable d'opérer à 70°C pour obtenir une bonne résolution. Dans le cas du poly(méthyl-2-pentadiène-1,3) 1,4 trans cristallin insoluble dans le benzène même à l'ébullition, le polymère était dissous dans le naphtalène à 150°C.

- les diagrammes de diffraction de rayons X des polymères ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre Philipps à anti-cathode de cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

ABBREVIATIONS

Pour certains composés ou radicaux, nous avons utilisé les abréviations suivantes :

Ac = radical acétylacétonate

n.Bu = radical normal-butyle

i.Bu = radical isobutyle

t.Bu = radical tertibutyle

Et = radical éthyle

Py = pyridine

=====

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. NATTA
Conférence au symposium de chimie macromoléculaire
Zurich, juillet 1965, Makromol. Chem., 1955, 16, 213.

- (2) G. NATTA
Conférence plénière prononcée au XXIXème congrès de
chimie industrielle. Paris, novembre 1956,
Chim. et Ind., 1957, 77, 1009.

- (3) G. NATTA
Conférence plénière prononcée au XVIème congrès international
de chimie pure et appliquée. Paris, juillet 1957,
Experientia Supplementum 1957, 7, 21.

- (4) G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO et G. STOPPA
Makromol. Chem., 1964, 77, 114.

- (5) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, G. ZANINI et F. CIAMPELLI
J. Polymer Sci., 1961, 51, 463.

- (6) G. NATTA, L. PORRI et S. VALENTI
Makromol. Chem., 1963, 67, 225.

- (7) G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO et G. STOPPA
Brevet italien, 1961, 8869.61 et 18693.61

- (8) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO et G. BRESSAN
Makromol. Chem., 1961, 43, 68.

- (9) G. NATTA, M. FARINA, DONATTI et M. PERALDO
Chim. e Ind., 1960, 42, 1363.
- (10) P.H. PLESCH
The Chemistry of Cationic Polymerization
Pergamon Press, London, 1963.
- (11) J.P. KENNEDY, L.S. MINCKLER Jr., G.G. WANLESS et R.M. THOMAS
J. Polymer Sci., 1963, C.4, 289.
- (12) G. NATTA, M. PERALDO, M. FARINA et G. BRESSAN
Makromol Chem., 1962, 55, 139.
- (13) G. DALL'ASTA et A. CASALE
Atti Accad. nazion. Lincei, R.C.Cl. Sci. Fis. mat. nat.,
1965, 39 (5), 291.
- (14) I.W. BASSI et G. DALL'ASTA
Makromol. Chem., 1960, 60, 202.
Chim. e Ind., 1961, 43, 999.
- (15) G. DALL'ASTA et N. ODDO
Chim. e Ind., 1960, 42, 1234
- (16) H. HIRATA et H. TANI
Polymer, 1968, 9, 1, 59.
- (17) C.S. MARVEL, R. GILKEY, C.R. MORGAN, J.F. NORTH, R.D. RANDS
et C.H. YOUNG
J. Polymer Sci., 1951, 6, 483.
- (18) F. RUNGE et R. AUST
Chem. Techn., Berlin, 1957, 701.
- (19) T.E. FERINGTON et A.V. TOBOLSKY
J. Polymer Sci., 1958, 31, 25.

- (20) W.S. RICHARDSON
J. Polymer Sci., 1954, 13, 325.
- (21) C.A. THOMAS et W.H. CARMODY
J. am. chem. Soc., 1932, 54, 2480.
J. am. chem. Soc., 1934, 55, 3854.
- (22) A.R. GANTMAKHER et S.S. MEDVEDEV
Zh. fiz. Khim., 1952, 26, 173.
- (23) F.B. MOODY
A.C.S., Meeting Chicago, Div. Polymer Chem., 1961, 285.
- (24) K. ZIEGLER
Brennstoff Chem., 1952, 33, 193.

K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL et H. MARTIN
Angew. Chem., 1955, 67, 426.
Angew. Chem., 1955, 67, 547.
- (25) G. NATTA
Atti Accad. nazion. Lincei (8), 1955, 61, 4.
- (26) G. NATTA, P. PINO et G. MAZZANTI
Gazz. Chim. ital., 1957, 87, 529.
Gazz. Chim. ital., 1957, 87, 570.
- (27) G. NATTA, G. MAZZANTI et D. DE LUCA
Makromol. Chem., 196 , 76, 54.
- (28) G. NATTA, I. PASQUON et A. ZAMBELLI
J. am. chem. Soc., 1962, 84, 1488.
- (29) G. NATTA et I. PASQUON
Advances in Catalysis, 1960, 9.
- (30) a/ C. LONGIAVE, R. CASTELLI et C.F. CROCE
Chim. e Ind., 1961, 43, 625.

- (30) b/ I. PASQUON, L. PORRI, A. ZAMBELLI et F. CIAMPELLI
Chim. e Ind., 1961, 43, 509.
- (31) PHILLIPS PETROLEUM Cie
Brevet belge n° 551.851
- (32) G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, F. CIAMPELLI et G. ALLEGRA
Makromol. Chem., 1962, 51, 229.
- (33) G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI et D. MORERO
Chim. e Ind., 1959, 41, 398.
- (34) G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO et G. STOPPA
Makromol. Chem., 1964, 77, 126.
- (35) G. NATTA, L. PORRI et L. FIORE
Gazz. chim. ital., 1959, 89, 761.
- (36) W.M. SALTMAN, W.E. GIBBS et J. LAL
J. am. chem. Soc., 1958, 80, 5165.
- (37) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI et D. MORERO
Chim. e Ind., 1958, 40, 362.
Chim. e Ind., 1959, 41, 116.
- (38) G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI et L. FIORE
Chim. e Ind., 1959, 41, 526.
- (39) G. NATTA, L. PORRI et G. SOVARZI
Eur. Polymer J., 1965, 1, 81.
- (40) E. SUSANNA
J. Polymer Sci., 1963, C.4, 399.
- (41) G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI et A. PALVARINI
Chim. e Ind., 1959, 41, 1163.

- (42) A.B. DESHPANDE
J. Polymer Sci., 1967, A.1, 5, 761.
- (43) P. SIGWALT
Bull. Soc. Chim., 1964, 423.
- (44) C. ORTLIEB
Revue générale du Caoutchouc, septembre 1959.
- (45) G. FRIEDMANN, F. SCHUE, M. BRINI, A. DELUZARCHE et A. MAILLARD
Bull. Soc. Chim., 1965, 1728.
- (46) J.P. KISTLER
Bull. Soc. Chim., 1965, 764.
- J.P. KISTLER, F. SCHUE, J.P. DOLE-ROBBE, A. MAILLARD, M. BRINI
et A. DELUZARCHE
Bull. Soc. Chim., 1964, 3149.
- (47) M. SWARC
Nature, 1956, 178, 1168.
- (48) R.C.P. CUBBON et D. MARGERISON
Progress in Reactions Kinetics, Pergamon Press, London, 3, 404.
- (49) M. MORTON, E.E. BOSTICK et R. LIVIGNI
Rubber & Plastic Age, 1961, 42, 397.
- (50) M. MORTON, L.J. FETTERS et E.E. BOSTICK
J. Polymer Sci., 1963, C.1, 311
- (51) D.J. WORSFOLD et S. BYWATER
Canad. J. Chem., 1960, 38, 1891.
Canad. J. Chem., 1964, 42, 2884.
- D.J. WORSFOLD et S. BYWATER
Results reported at the anniversary Meeting of the
Chemical Society, Cardiff, March 1963.

- (52) R.S. STEARNS et L.E. FOREMAN
J. Polymer Sci., 1959, 41, 381.
- (53) I. KUNTZ et A. GERBER
J. Polymer Sci., 1960, 42, 299.
- (54) R.R. DREISBACK
Advances in Chemistry Series, 1959, 22, 491.
- (55) G. DUPONT et M. DARMON
Bull. Soc. Chim. Fr., 1939, 1208.
- (56) G. DUPONT et M. MENUT
Bull. Soc. Chim. Fr., 1939, 1215.
- (57) G. DUPONT, R. DULOU et G. CHRISTEN
Bull. Soc. Chim. Fr., 1954, 240 et 280.
- (58) M.E. CAIN
J. Chem. Soc., 1964, 4, 3532.
- (59) Brevet I.F.P.
P.V. n° 83.741, novembre 1966.
- (60) Brevet I.F.P.
P.V. n° 759.544, mars 1958.
- (61) M.I. FARBEROV et K.A. MACHTINA
Zhur. Obsk. Khim., 1957, 27, 3001.
- (62) J.K. HAKEN
J. Appl. Chem., 1964, 174.
- (63) H.J. BACKER, J. STRATING et C.M.H. KOOL
Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 1939, 58, 778.

- (64) O. GUMMIT, A.E. ARDIS et J. FICK
J. am. chem. Soc., 1950, 72, 5167.
- (65) G.B. BACHMAN, C.G. GOEBEL
J. am. chem. Soc., 1942, 64, 787.
- (66) J. WOLINSKY, B. CHOLAR et M. BAIRD
J. am. chem. Soc., 1962, 84, 2775.
- (67) H.M. FREY et R.J. ELLIS
J. of Chem., 1965, 4770.
- (68) I.A. LIVSHITS et L.M. KOROBOVA
Proc. Acad. Sci. USSR, 1958, 121, 565.
- (69) I.A. LIVSHITS et V.I. STEPANOVA
Vysokomol. Soyed., 1966, 8, 10, 1773.
- (70) L. PORRI et M.C. GALAZZI
Eur. Polymer J., 1966, 2, 189.
- (71) B.A. DOLGOPLOSK
J. Polymer Sci. USSR, 1965, 7, 338.
- (72) M. GIPPIN
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Dev., 1965, 4, 160.
- (73) S.S. MEDVEDEV
Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect., 1964, 158, 1058.
- (74) I.Yu. KIRCHEVSKAYA, L.A. VOLKOV, G.V. TIMOFEEVA et S.S. MEDVEDEV
Dokl. Akad. Nauk., SSSR, 1965, 163, 2, 375.
- (75) J.S. LASKY, H.K. GARNER et R.H. EWART
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Dev., 1962, 1, 2, 82.

- (76) G.C. EAST, D. MARGERISON et E. PULAT
Trans. Far. Soc., 1966, 62, 1301.
- (77) J. MINOUX, B. FRANCOIS et C. SADRON
Makromol. Chem., 1961, 44-46, 519.
- (78) F. ASSIOMA
A paraître
- (79) J.L. BINDER et H.C. RANSAW
Analytic. Chem., 1957, 29, 503.
- (80) F. CIAMPELLI, D. MORERO et M. CABBINI
Makromol. Chem., 1963, 61, 250.
- (81) F. ASSIOMA, J. MARCHAL et F. SCHUE
C. R. Acad. Sci. Paris, 1965, 261, 1315.
- (82) F. ASSIOMA et J. MARCHAL
C. R. Acad. Sci. Paris, 1968, 206, 369.
- (83) TEH FU YEN
J. Polymer Sci., 1959, 38, 272.
- (84) F. SCHUE
Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, 980.
- (85) A. REMBAUM, SHIAO-PING SIAO et N. INDICTOR
J. Polymer Sci., 1962, 56, S.17.
- (86) D. CRAIG, J.J. SHIPMAN et R.B. FOWLER
J. am. chem. Soc., 1961, 83, 2885.
- (87) W. MARCONI, A. MAZZEI, S. CUCINELLI et M. CESARI
J. Polymer Sci. A, 1964, 2, 4261.

- (88) Yu. L. SPIRIN, A.R. GANTMAKHER et S.S. MEDVEDEV
Dok. Akad. Nauk. SSSR, 1962, 146, 368.
- (89) C.E.H. BAWN
Rubber & Plastic Age, 1965, 46, 510.
- (90) W.M. SALTMAN
J. Polymer Sci. A, 1963, 1, 372.
- (91) H. GILMAN et M. HAUBEIN
J. am. chem. Soc., 1944, 66, 1515.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

POLYMORPHISME DU POLY (BUTENE-1)

Vu et approuvé :
Paris, le 1er juillet 1968
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

